

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

6004
AD

(11)Publication number : 2003-202406

(43)Date of publication of application : 18.07.2003

(51)Int.Cl.

G02B 1/11
B32B 9/00
B32B 27/00
B32B 27/20
C09D 5/00
C09D183/02
C09D183/04
C09J 7/02

(21)Application number : 2002-072951

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 15.03.2002

(72)Inventor : YAMAKI TAKEYUKI
TAKAHAMA KOICHI
TATEBAYASHI TORU

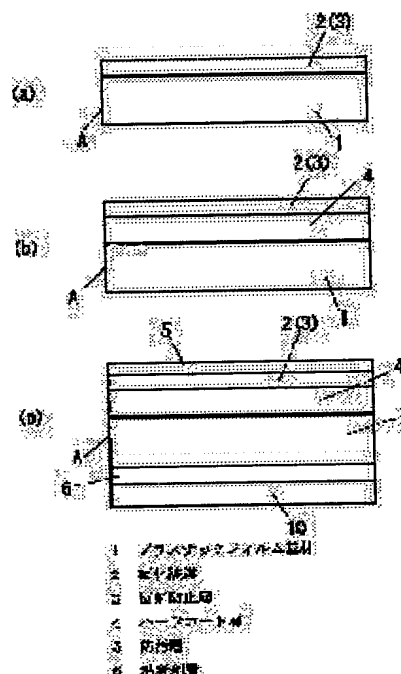
(30)Priority

Priority number : 2001327878 Priority date : 25.10.2001 Priority country : JP

(54) ANTIREFLECTION FILM AND DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antireflection film having high antireflection performance with a monolayer antireflection layer.

SOLUTION: The antireflection film has on the surface of a plastic film substrate 1 a cured coating layer 2 of a coating material composition consisting essentially of a silicone resin comprising a partial hydrolyzate and/or a hydrolyzate of a hydrolyzable organosilane and fine hollow silica particles of 5 nm to 2 μ m average particle diameter with a hollow formed in an outer shell. The cured coating layer 2 comprising the silicone resin and the fine hollow silica particles has a low refractive index and the antireflection film has high antireflection performance with an antireflection layer 3 formed from the monolayer cured coating layer 2.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-202406

(P2003-202406A)

(43) 公開日 平成15年7月18日 (2003.7.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 9/00	Z 2 K 0 0 9
B 3 2 B 9/00		27/00	1 0 1 4 F 1 0 0
27/00	1 0 1	27/20	Z 4 J 0 0 4
27/20		C 0 9 D 5/00	Z 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		183/02	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-72951 (P2002-72951)

(22) 出願日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(31) 優先権主張番号 特願2001-327878 (P2001-327878)

(32) 優先日 平成13年10月25日 (2001.10.25)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72) 発明者 山本 健之

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 ▲高▼濱 孝一

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74) 代理人 100087767

弁理士 西川 恵清 (外1名)

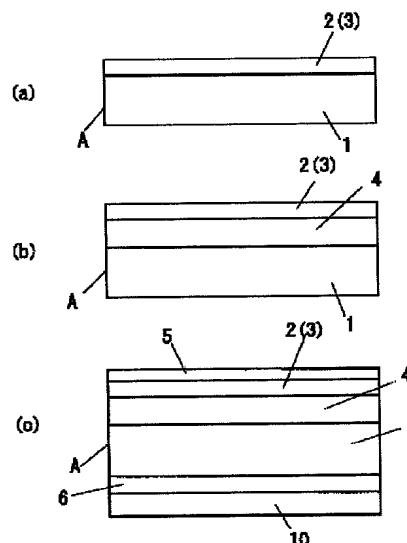
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルム及びディスプレイ装置

(57) 【要約】

【課題】 単層の反射防止層で高い反射防止性能を有する反射防止フィルムを提供する。

【解決手段】 プラスチックフィルム基材1の表面に、加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び/又は加水分解物からなるシリコーンレジンと、平均粒子径が5nm~2μmで且つ外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを必須成分とするコーティング材組成物の硬化被膜層2を備える。このシリコーンレジンと中空シリカ微粒子からなる硬化被膜層2は低い屈折率を有するものであり、単層の硬化被膜層2から形成される反射防止層3で高い反射防止性能を有する反射防止フィルムを得ることができる。



- 10
- 1 プラスチックフィルム基材
 - 2 硬化被膜
 - 3 反射防止層
 - 4 ハードコート層
 - 5 防汚層
 - 6 粘着剤層

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチックフィルム基材の表面に、加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなるシリコンレジンと、平均粒子径が5 nm～2 μmで且つ外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを必須成分とするコーティング材組成物の硬化被膜層を備えて成ることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】 プラスチックフィルム基材の表面と上記コーティング材組成物の硬化被膜層との間に、プラスチックフィルム基材より硬度の高いハードコート層を備えて成ることを特徴とする請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項3】 上記コーティング材組成物の硬化被膜層の表面に、撥水・撥油性を有する防汚層を備えて成ることを特徴とする請求項1又は2に記載の反射防止フィルム。

【請求項4】 プラスチックフィルム基材の上記コーティング材組成物の硬化被膜層を設けた面と反対側の表面に、粘着剤層を備えて成ることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項5】 上記コーティング材組成物の硬化被膜層の層厚みが、0.05～0.2 μmであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項6】 上記コーティング材組成物のシリコンレジンが、 SiX_4 （Xは加水分解置換基）で表される4官能加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなる4官能シリコンレジンであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項7】 SiX_4 で表される4官能加水分解性オルガノシランが、 $\text{X}=\text{OCH}_3$ のテトラメトキシシランであることを特徴とする請求項6に記載の反射防止フィルム。

【請求項8】 上記コーティング材組成物のシリコンレジンとして、これを石英ガラス基材の表面に膜厚100 nmとなるように塗装し100℃で焼成して得られた硬化被膜の表面水滴接触角が10°以下となるものを用いて成ることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項9】 上記コーティング材組成物のシリコンレジンとして、重量平均分子量が200～2000の範囲であるものを用いて成ることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項10】 上記コーティング材組成物のシリコンレジンとして、 SiX_4 （ $\text{X}=\text{OR}$ 、Rは1価の炭化水素基）で表される4官能オルガノアルコキシシランをモル比 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]$ が1.0以上となる水存在下で、かつ酸又はアルカリ触媒存在下で加水分解反応し

て得られた部分加水分解物及び／又は加水分解物を用いて成ることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項11】 画像表示ディスプレイの表示面の表面に、上記請求項1乃至10のいずれかに記載の反射防止フィルムが貼り付けられていることを特徴とするディスプレイ装置。

【請求項12】 画像表示ディスプレイの前面側に配置された前面板の少なくとも片側の表面に、上記請求項1乃至10のいずれかに記載の反射防止フィルムが貼り付けられていることを特徴とするディスプレイ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反射防止フィルム及びこの反射防止フィルムを貼ったディスプレイ装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ディスプレイの画像表示面に反射防止膜を付与するにあたって、従来はディスプレイに反射防止膜を直接コーティングして設けるようにしていた。しかしディスプレイの平面化などに伴って、プラスチックフィルムの表面に反射防止層を設けて形成した反射防止フィルムを用い、ディスプレイのデバイス表面や保護用の前面板にこの反射防止フィルムを貼る方式が一般的になっている。

【0003】そしてこの反射防止フィルムにあつて、反射防止層は高い反射防止能を得るために高屈折材料と低屈折材料の複数層から形成されているのが一般的である。しかし、このように反射防止層を複数層に形成する場合、反射防止層を形成する工程が多く必要になって、製造コスト等の面で問題があり、また複数層構成の反射防止膜は、ボトム反射率を低く抑えることができるものの、視感領域での反射率が高くなり、この点で反射防止能に問題を有する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ここで、反射防止層を単層で形成するためには低屈折材料で反射防止層を作製する必要があるが、代表的な低屈折率材料であるフッ素樹脂は、機械的強度が弱いために、ディスプレイの表面等に形成した場合に傷が発生し易く、実用的ではなかった。

【0005】本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、単層の反射防止層で高い反射防止性能を有する反射防止フィルム及びディスプレイ装置を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係る反射防止フィルムは、プラスチックフィルム基材の表面に、加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなるシリコンレジンと、平均粒子

径が $5\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ で且つ外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを必須成分とするコーティング材組成物の硬化被膜層を備えて成ることを特徴とするものである。

【0007】また請求項2の発明は、請求項1において、プラスチックフィルム基材の表面と上記コーティング材組成物の硬化被膜層との間に、プラスチックフィルム基材より硬度の高いハードコート層を備えて成ることを特徴とするものである。

【0008】また請求項3の発明は、請求項1又は2において、上記コーティング材組成物の硬化被膜層の表面に、撥水・撥油性を有する防汚層を備えて成ることを特徴とするものである。

【0009】また請求項4の発明は、請求項1乃至3のいずれかにおいて、プラスチックフィルム基材の上記コーティング材組成物の硬化被膜層を設けた面と反対側の表面に、粘着剤層を備えて成ることを特徴とするものである。

【0010】また請求項5の発明は、請求項1乃至4のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物の硬化被膜層の層厚みが、 $0.05 \sim 0.2\text{ }\mu\text{ m}$ であることを特徴とするものである。

【0011】また請求項6の発明は、請求項1乃至5のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンが、 SiX_4 (X は加水分解置換基) で表される4官能加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなる4官能シリコーンレジンであることを特徴とするものである。

【0012】また請求項7の発明は、請求項6において、 SiX_4 で表される4官能加水分解性オルガノシランが、 $\text{X}=\text{OCH}_3$ のテトラメトキシシランであることを特徴とするものである。

【0013】また請求項8の発明は、請求項1乃至7のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンとして、これを石英ガラス基材の表面に膜厚 100 nm となるように塗装し 100°C で焼成して得られた硬化被膜の表面水滴接触角が 10° 以下となるものを用いて成ることを特徴とするものである。

【0014】また請求項9の発明は、請求項1乃至8のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンとして、重量平均分子量が $200 \sim 2000$ の範囲であるものを用いて成ることを特徴とするものである。

【0015】また請求項10の発明は、請求項1乃至9のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンとして、 SiX_4 ($\text{X}=\text{OR}$ 、 R は1価の炭化水素基) で表される4官能オルガノアルコキシシランをモル比 $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{OR}]$ が 1.0 以上となる水存在下で、かつ酸又はアルカリ触媒存在下で加水分解反応して得られた部分加水分解物及び／又は加水分解物を

用いて成ることを特徴とするものである。

【0016】本発明の請求項11に係るディスプレイ装置は、画像表示ディスプレイの表示面の表面に、上記請求項1乃至10のいずれかに記載の反射防止フィルムが貼り付けられていることを特徴とするものである。

【0017】また本発明の請求項12に係るディスプレイ装置は、画像表示ディスプレイの前側面に配置された前面板の少なくとも片側の表面に、上記請求項1乃至10のいずれかに記載の反射防止フィルムが貼り付けられていることを特徴とするものである。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0019】反射防止フィルムの基材となるプラスチックフィルム基材としては、高い透光性を有するものであれば特に制限されないが、例えばポリカーボネート、アクリル樹脂、PET (ポリエチレンテレフタレート)、TAC (トリアセチルセルロース) などの熱可塑性樹脂のフィルム (シートも含む) を挙げることができる。プラスチックフィルム基材の厚みは特に制限されるものではないが、 $70 \sim 200\text{ }\mu\text{ m}$ 程度が一般的である。

【0020】そしてこのプラスチックフィルム基材の表面に反射防止層を設けることによって、反射防止フィルムを形成することができるものであり、本発明は、加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなるシリコーンレジンと、平均粒子径が $5\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ で且つ外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを必須成分とするコーティング材組成物の硬化被膜層によって、反射防止層を形成するようにしたものである。以下、このコーティング材組成物について詳細に説明する。

【0021】コーティング材組成物に含有される中空シリカ微粒子としては、平均粒子径が $5\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であり、かつ、外殻の内部に空洞が形成されたものを用いる。このようなものであれば、特に限定されるものではないが、具体的には、以下のようなものを用いることができる。例えば、シリカ系無機酸化物からなる外殻 (シェル) の内部に空洞を有した中空シリカ微粒子を用いることができる。シリカ系無機酸化物とは、(A) シリカ単一層、(B) シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる複合酸化物の単一層、及び (C) 上記 (A) 層と (B) 層との二重層を包含するものをいう。外殻は細孔を有する多孔質なものであってもよいし、細孔が後述する操作により閉塞されて空洞を密封したものであってもよい。外殻は、内側の第1シリカ被覆層及び外側の第2シリカ被覆層からなる複数のシリカ系被覆層であることが好ましい。外側に第2シリカ被覆層を設けることにより、外殻の微細孔を閉塞させて外殻を緻密化したり、さらには、外殻で内部の空洞を密封した中空シリカ微粒子を得ることができるものである。

外殻は、内側の第1シリカ被覆層及び外側の第2シリカ被覆層からなる複数のシリカ系被覆層であることが好ましい。外側に第2シリカ被覆層を設けることにより、外殻の微細孔を閉塞させて外殻を緻密化したり、さらには、外殻で内部の空洞を密封した中空シリカ微粒子を得ることができるものである。

【0022】第1シリカ被覆層の厚みは1～50nm、特に5～20nmの範囲とすることが好ましい。第1シリカ被覆層の厚みが1nm未満であると、後述する球状核粒子の構成成分の一部を除去する際に粒子形状を保持することが困難となり、中空シリカ微粒子を得ることができないおそれがあり、また第2シリカ被覆層を形成する際に、有機珪素化合物の部分加水分解物等が上記核粒子の細孔に入り、核粒子構成成分の除去が困難となるおそれがある。逆に、第1シリカ被覆層の厚みが50nmを超えると、次工程における核粒子を構成する成分の除去が困難となるおそれがあり、また中空シリカ微粒子中の空洞の割合が減少して屈折率の低下が不十分となるおそれがある。さらに、外殻の厚みは、後述する平均粒子径の1/50～1/5の範囲にあることが好ましい。これは、核粒子の構成成分の一部を除去する際、平均粒子径に比べて外殻の厚みが薄過ぎる中空シリカ微粒子に対して酸による溶解除去を行うと、その反復操作により第1シリカ被覆層の細孔が大きくなり過ぎたり、破壊されて核粒子の球状を保持することができなくなるからである。第2シリカ被覆層の厚みは、第1シリカ被覆層との合計厚みが上記1～50nmの範囲となるようにすればよく、特に外殻を緻密化する上では、20～49nmの範囲が好適である。

【0023】空洞には中空シリカ微粒子を調製するとき使用した溶媒及び／又は乾燥時に浸入する気体が存在している。また、空洞には後述する空洞を形成するための前駆体物質が残存していてもよい。前駆体物質は、外殻に付着してわずかに残存していることもあるし、空洞内の大部分を占めることもある。ここで、前駆体物質とは、第1シリカ被覆層を形成するための核粒子からその構成成分の一部を除去した後に残存する多孔質物質である。核粒子には、シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる多孔質の複合酸化物粒子を用いる。無機酸化物としては、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Ce_2O_3 、 P_2O_5 、 Sb_2O_3 、 MoO_3 、 ZnO_2 、 WO_3 等の1種又は2種以上を挙げることができる。2種以上の無機酸化物として、 $TiO_2-Al_2O_3$ 、 TiO_2-ZrO_2 等を例示することができる。なお、この多孔質物質の細孔内にも上記溶媒あるいは気体が存在している。このときの構成成分の除去量が多くなると空洞の容積が増大し、屈折率の低い中空シリカ微粒子が得られ、この中空シリカ微粒子を配合して得られる透明被膜は低屈折率で反射防止性能に優れる。

【0024】上述したように中空シリカ微粒子の平均粒子径は5nm～2μmの範囲にある。5nmよりも平均粒子径が小さいと、中空によって低屈折率になる効果が小さく、逆に2μmよりも平均粒子径が大きいと、透明性が極端に悪くなり、拡散反射 (Anti-Glare) による寄与が大きくなってしまふ。中空シリカ微粒子の平均粒子径のより好ましい範囲は5～100nmである。尚、上

記平均粒子径は動的光散乱法によって求めることができる。

【0025】そして、以下の(a)～(c)の工程を経ることによって、中空シリカ微粒子の分散液を調製することができる。

【0026】(a)核粒子分散液の調製

珪酸塩としては、アルカリ金属珪酸塩、アンモニウム珪酸塩及び有機塩基の珪酸塩から選ばれる1種又は2種以上の珪酸塩が好ましく用いられる。アルカリ金属珪酸塩としては、珪酸钠ナトリウム (水ガラス) や珪酸カリウムが、有機塩基としては、テトラエチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類を挙げることができ、アンモニウムの珪酸塩又は有機塩基の珪酸塩には、珪酸液にアンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、アミン化合物等を添加したアルカリ性溶液も含まれる。酸性珪酸液としては、珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換樹脂で処理すること等によって、アルカリを除去して得られる珪酸液を用いることができ、特にpH2～4、 SiO_2 濃度が7重量%以下の酸性珪酸液が好ましい。無機酸化物の原料として、アルカリ可溶の無機化合物を用いることが好ましく、上述した金属又は非金属のオキシ酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩を挙げることができ、より具体的には、アルミン酸ナトリウム、四硼酸ナトリウム、炭酸ジルコニルアンモニウム、アンチモン酸カリウム、錫酸カリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、硝酸セリウムアンモニウム、磷酸ナトリウム等が適当である。

【0027】核粒子分散液を調製するためには、予め、上記無機化合物のアルカリ水溶液を個別に調製するか又は混合水溶液を調製しておき、この水溶液を目的とするシリカとシリカ以外の無機酸化物の複合割合に応じて、pH10以上のアルカリ水溶液中に攪拌しながら徐々に添加する。アルカリ水溶液中に添加するシリカ原料と無機化合物の添加割合は、シリカ成分を SiO_2 で表し、シリカ以外の無機化合物をMOXで表したときのモル比MOX/ SiO_2 が0.3～1.0、特に0.35～0.85の範囲となるようにすることが好ましい。MOX/ SiO_2 が0.3未満では、上述した空洞容積が十分大きくならず、他方、MOX/ SiO_2 が1.0を超えると、球状の核粒子を得ることが困難となり、この結果、得られる中空シリカ微粒子中の空洞容積の割合が低下する。モル比MOX/ SiO_2 が0.3～1.0の範囲にあれば、核粒子の構造は主として、珪素と珪素以外の元素が酸素を介して交互に結合した構造となる。すなわち、珪素原子の4つの結合手に酸素原子が結合し、この酸素原子にはシリカ以外の元素Mが結合した構造が多く生成し、後述の工程(c)でシリカ以外の元素Mを除去する際、元素Mに随伴させて珪素原子も珪酸モノマーやオリゴマ

ーとして除去することができるようになる。

【0028】また、核粒子分散液を調製する際に種粒子の分散液を出発原料とすることも可能である。この場合には、種粒子として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 及び CeO_2 等の無機酸化物又はこれらの複合酸化物、例えば、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の微粒子が用いられ、通常、これらのゾルを用いることができる。このような種粒子の分散液は、従来公知の方法によって調製することができる。例えば、上記無機酸化物に対応する金属塩、金属塩の混合物あるいは金属アルコキシド等に酸又はアルカリを添加して加水分解し、必要に応じて熟成することによって得ることができる。このpH10以上に調整した種粒子分散液中に上記化合物の水溶液を、上述したアルカリ水溶液中に添加する方法と同様にして、攪拌しながら添加する。この場合も、分散液のpH制御は特に行わなくてもよい。このように、種粒子を種として核粒子を成長させると、成長粒子の平均粒子径のコントロールが容易であり、粒度の揃ったものを得ることができる。種粒子分散液中に添加するシリカ原料及び無機酸化物の添加割合は、上述したアルカリ水溶液に添加する場合と同じ範囲とする。上述したシリカ原料及び無機酸化物原料はアルカリ側で高い溶解度をもっている。しかしながら、この溶解度の高いpH領域で両者を混合すると、珪酸イオン及びアルミン酸イオンなどのオキソ酸イオンの溶解度が低下し、これらの複合物が析出してコロイド粒子に成長したり、あるいは、種粒子上に析出して粒子成長が起こる。従って、コロイド粒子の析出、成長に際して、従来法のようなpH制御は必ずしも必要ではない。

【0029】上記核粒子分散液の調製に際し、シリカ原料として、 $\text{R}_n\text{SiX}_{(4-n)}$ （この式中、Rは炭素数1～10の非置換又は置換炭化水素基、Xは炭素数1～4のアルコキシド基、シラノール基、ハロゲン又は水素、nは0～3の整数）で示される有機珪素化合物の加水分解物をアルカリ水溶液中に添加してもよい。この有機珪素化合物としては、具体的に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（βメトキシエトキシ）シラン、3，3，3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-β（3，4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシトリプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシ

シラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシラノール、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリメチルプロモシラン、ジエチルシラン等を挙げることができる。上記有機珪素化合物でnが1～3の化合物は親水性に乏しいので、予め加水分解しておくことにより、反応系に均一に混合できるようにすることが好ましい。加水分解には、これら有機珪素化合物の加水分解法として周知の方法を採用することができる。加水分解触媒として、アルカリ金属の水酸化物や、アンモニア水、アミン等の塩基性のものを用いた場合、加水分解後これらの塩基性触媒を除去して、酸性溶液にして用いることもできる。また、有機酸や無機酸などの酸性触媒を用いて加水分解物を調製した場合、加水分解後、イオン交換等によって酸性触媒を除去することが好ましい。なお、得られた有機珪素化合物の加水分解物は、水溶液の形態で使用する事が望ましい。ここで水溶液とは加水分解物がゲルとして白濁した状態ではなく透明性を有している状態を意味する。

【0030】（b）第1シリカ被覆層の形成

添加するシリカ原料としては、シリカのアルカリ金属塩（水ガラス）を脱アルカリして得られる珪酸液が特に好ましい。核粒子の分散媒が水単独、又は有機溶媒に対する水の比率が高い場合には、珪酸液による被覆処理も可能である。珪酸液を用いる場合には、分散液中に珪酸液を所定量添加し、同時にアルカリを加えて珪酸液を核粒子表面に沈着させる。さらに、シリカ原料として、加水分解性の有機珪素化合物も使用することができる。加水分解性の有機珪素化合物としては、一般式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{(4-n)}$ （この式中、R及びR'はアルキル基、アリール基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基、n=0、1、2又は3）で表されるアルコキシシランを用いることができ、特にテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが好ましい。

【0031】添加方法としては、これらのアルコキシシラン、純水、及びアルコールの混合溶液に触媒としての

少量のアルカリ又は酸を添加した溶液を、上記核粒子分散液に加え、アルコキシシランを加水分解して生成した珪酸重合物をこの核粒子の表面に沈着させる。このとき、アルコキシシラン、アルコール、触媒を同時に分散液中に添加してもよい。アルカリ触媒としては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類を用いることができる。また、酸触媒としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。なお、アルコキシシランと上記珪酸液を併用して被覆処理を行うことも可能である。また、必要に応じてシリカ源以外の無機化合物を併用して被覆処理することもでき、上述した核粒子の調製に用いたアルカリ可溶の無機化合物を用いることができる。なお、シリカ原料と必要に応じて添加する無機化合物の添加量は、上述した厚みの被覆層を形成するに十分な量とする。第1シリカ被覆層は多数の細孔を有する多孔質なものとする必要がある。

【0032】(c) 空洞の形成

上記第1被覆層により被覆した核粒子から、この核粒子を構成する元素の一部又は全部を除去することにより、外殻としての第1被覆層の内部に空洞を有する中空シリカ微粒子を調製することができる。核粒子を構成する元素の一部又は全部を除去するには、この核粒子分散液に鉱酸や有機酸を添加することによって溶解除去したり、あるいは陽イオン交換樹脂と接触させてイオン交換除去する方法を例示することができる。このときの核粒子分散液中の核粒子の濃度は処理温度によっても異なるが、酸化物に換算して0.1～50重量%、特に0.5～25重量%の範囲にあることが好ましい。0.1重量%未満では第1シリカ被覆層におけるシリカの溶解が起きる可能性があると同時に、低濃度のために処理効率が悪い。また、核粒子の濃度が50重量%を超えると、核粒子を構成する元素の所望量を少ない回数で除去しにくくなる。これは、シリカ以外の元素は酸の添加により溶解しただけ除去できるのに対して、シリカの溶解度が低いために、シリカモノマー等が生じて直ちに粒子内に析出し、この結果、シリカが他の元素に随伴して除去される量が低減し、空洞が効率的に生成しないからである。

【0033】上記元素の除去は、得られるシリカ系微粒子の MOX/SiO_2 が、0.0001～0.2、特に0.0001～0.1となるまで行うことが好ましい。元素を除去した分散液は、限外濾過等の公知の洗浄方法により洗浄することができる。この場合、予め分散液中のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及びアンモニウムイオン等の一部を除去した後に限外濾過すれば、分散安定性の高い中空シリカ微粒子が分散したゾルが得られる。なお、必要に応じて有機溶媒で置換することによって有機溶媒分散ゾルを得ることができる。このようにして得られた分散ゾル中に分散した中空シリカ微粒子は、外殻が多孔質な第1シリカ層により構成され、内部の空洞には溶媒及び/又は気体が含有されたものとな

る。また、核粒子を完全に除去しない場合には多孔質の物質が空洞内に残留する。従って、得られる中空シリカ微粒子は低屈折率となり、この中空シリカ微粒子を用いて形成される硬化被膜は低屈折率となり、反射防止性能に優れた硬化被膜が得られる。

【0034】そして、上記中空シリカ微粒子分散液の調製方法の(c)工程に続けて、さらに第2シリカ被覆層の形成工程を付加することにより、外殻が複数の被覆層からなる中空シリカ微粒子分散液を調製することができる。本工程において $\text{R}_n\text{SiX}_{(4-n)}$ (この式中、Rは炭素数1～10の非置換又は置換炭化水素基、Xは炭素数1～4のアルコキシ基、シラノール基、ハロゲン又は水素、nは0～3の整数)で示される有機珪素化合物としては、(b)工程で示した有機珪素化合物と同じものを用いることができる。上記の式において、n=0の有機珪素化合物を用いる場合はそのまま用いることができるが、n=1～3の有機珪素化合物を用いる場合は上記工程(a)で用いる有機珪素化合物の部分加水分解物と同じものを用いることが好ましい。第2シリカ被覆層を形成することによって、外殻の厚みを調整することができ、外殻の厚みを最終的に1～50nmとすることが可能となる。また、第2シリカ被覆層を形成した後は上述したような除去工程を行わないので、被覆層は微細孔のみを有し、後述する水熱処理あるいは加熱処理工程で被覆層の細孔の減少あるいは消滅による緻密化が容易になる。

【0035】また、第2シリカ被覆層の形成にn=1～3の有機珪素化合物を用いる場合は有機溶媒への分散性がよく、樹脂との親和性の高いシリカ系微粒子分散液を得ることができる。このため、シランカップリング剤等で表面処理して用いることができるが、有機溶媒への分散性、樹脂との親和性等に優れているため、このような処理を特別に必要とすることもない。また、第2シリカ被覆層の形成に含フッ素有機珪素化合物を用いる場合は、F原子を含む被覆層が形成されるために、得られる粒子はより低屈折率となるとともに有機溶媒への分散性がよく、樹脂との親和性の高い中空シリカ微粒子分散液を得ることができる。このような含フッ素有機珪素化合物としては、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクタリルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0036】このようにして得られた分散液中に分散した中空シリカ微粒子は、外殻が多孔質な第1シリカ層と第2シリカ層により構成される点を除いて、工程(a)～(c)を経て得られたものと同様の中空シリカ微粒子

が得られる。

【0037】また、上記のようにして得られた中空シリカ微粒子分散液をさらに水熱処理することにより、外殻が緻密化された中空シリカ微粒子分散液を得ることができる。すなわち、第2シリカ被覆層を形成した中空シリカ微粒子分散液に、必要に応じてアルカリ水溶液を添加して好ましくはpH8～13の範囲に調整し、加熱処理する。このときの加熱処理温度は50～350℃の範囲、特に100～300℃の範囲が好ましい。この水熱処理によって、被覆層の細孔を減少あるいは消失させることができ、中空シリカ微粒子の緻密化された外殻の内部空洞には、溶媒及び／又は気体、さらには多孔質の物質が残留することになる。なお、加熱処理に際しては、工程(c)で得た中空シリカ微粒子分散液の濃度を予め希釈して、あるいは濃縮して処理することができる。また、最後に、上記工程(c)と同様にして、水熱処理した分散液の洗浄を行ってもよい。

【0038】また、上述した外殻が複数の被覆層からなる中空シリカ微粒子分散液、又は外殻が緻密化された中空シリカ微粒子分散液のうち外殻により空洞が完全に密封されてないものを、乾燥した後、大気圧下又は減圧下、400～1200℃(シリカの融点の1/3～融点未満の温度)で加熱処理することによって、外殻により空洞を密封した中空シリカ微粒子を得ることができる。加熱処理温度が400℃未満では、被覆層の細孔を完全に閉塞することができず、一方、加熱処理温度が1200℃を超えると中空シリカ微粒子が互いに融着したり、球状を保持できないことがある。このようにして得られた中空シリカ微粒子は、空洞に溶媒が存在しないために通常の溶媒では分散液を得ることは困難である。しかしながら、内部が気体又は気体と多孔質物質のみからなるため、粒子の屈折率は極めて低く、この粒子を用いて得られる硬化被膜は低屈折率であり、この硬化被膜が形成された塗装品は反射防止性能に優れている。さらに、この粒子を積層した膜は優れた断熱効果を有しており、この粒子は断熱材としても有用である。

【0039】次に、コーティング材組成物に含有されるシリコーンレジンとしては、加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物を含有するものを用いることができ、このシリコーンレジンがマトリクス材料となる。加水分解性オルガノシランとしては、珪素元素に1個乃至4個の反応性置換基が結合したものをを用いることができるが、なかでも珪素元素に4個の反応性置換基が結合したものの、すなわちSiX₄(Xは加水分解置換基)で表される4官能加水分解性オルガノシランを用いるのが好ましい。4官能加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物を含有する4官能シリコーンレジンは、中空シリカ微粒子の分散安定性に優れており、また3、2官能シリコーンレジンと比較して、マトリクス材料としての屈折率が小さく、さ

らに硬化被膜の架橋密度をより高くして高い機械的強度を得ることができるものである。

【0040】例えば、SiX₄で表される4官能加水分解性オルガノシランとしては、X=ORである下記化学式(1)に示されるような4官能オルガノアルコキシシランを挙げることができる。

【0041】Si(OR)₄…(1)

上記化学式(1)中のアルコキシド基「OR」中の「R」は1価の炭化水素基であれば特に限定されるものではないが、炭素数1～8の1価の炭化水素基が好適であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペプチル基、オクチル基等のアルキル基等を例示することができる。アルコキシド基中に含有されるアルキル基のうち、炭素数が3以上のものについては、n-プロピル基、n-ブチル基等のように直鎖状のものであってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基等のように分岐を有するものであってもよい。4官能オルガノアルコキシシランとしては、これらのなかでも、Rがメチル基、すなわちX=OCH₃であるテトラメトキシシランを用いるのが好ましい。テトラメトキシシランの加水分解物からなるシリコーンレジンマトリクス材料として用いることによって、機械的強度に優れた硬化被膜を得ることができるものである。

【0042】そして、4官能シリコーンレジン調製にあたっては、上記4官能オルガノアルコキシシラン等の4官能加水分解性オルガノシランを加水分解(以下、部分加水分解も含む)することによって行うことができる。ここで、得られる4官能シリコーンレジンの重量平均分子量は特に限定されるものではないが、中空シリカ微粒子に対して、より少ない割合の4官能シリコーンレジンによって硬化被膜の機械的強度を得るためには、重量平均分子量は200～2000の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が200より小さいと被膜形成能力に劣るおそれがあり、逆に2000を超えると硬化被膜の機械的強度に劣るおそれがある。

【0043】また通常、4官能加水分解性オルガノシランを加水分解し縮合反応させることによって得られる4官能シリコーンレジンは、分子内に未反応基、すなわち加水分解置換基Xを一部残して高分子化されている。このように分子内に未反応基が残留していても、硬化被膜を形成した後300℃を超える高温で熱処理を行う場合には、未反応基は分解されて屈折率に悪影響を及ぼすことはないが、熱処理が低温(100～300℃)で行われた場合には、未反応基は分解されことなく硬化被膜中に残留し、マトリクス材料としての屈折率を高くするといった悪影響を及ぼすおそれがある。そのため、4官能シリコーンレジンとしては、部分加水分解物よりも完全に反応した加水分解物を用いる方が好ましい。完全に反応した加水分解物は分子末端に-OH基のみを有し

ているので、この加水分解物単独で、すなわち4官能シリコーンレジン単独で硬化被膜を形成した場合、この硬化被膜の表面は大変親水性に優れたものとなり、表面水滴接触角は小さくなる。具体的には4官能シリコーンレジンとしては、これを石英ガラス基材の表面に膜厚100nmとなるように塗装し100℃で焼成して得られた硬化被膜の表面水滴接触角が10°以下(実質上の下限は、0°)となるものを用いるのが好ましい。つまり、このような4官能シリコーンレジンマトリクス材料として用いれば、硬化被膜を低温で処理しても未反応基が残留せず、硬化被膜の屈折率が上昇するのを容易に抑制することができるものであり、逆に、上記表面水滴接触角が10°を超える4官能シリコーンレジンを用いれば、硬化被膜を高温で処理しない限り、硬化被膜の屈折率の上昇を抑制するのは困難となるおそれがある。

【0044】また、4官能シリコーンレジン調製する際に、上述した4官能オルガノアルコキシシランを用いる場合には、加水分解するために配合する水の量は、特に限定されるものではないが、未反応のアルコキシド基をより少なくするためには、加水分解置換基(OR)に対する水(H₂O)のモル当量、すなわちモル比[H₂O]/[OR]が1.0以上であることが好ましく、より好ましくは1.0以上5.0以下となるように水を配合して加水分解するのがよい。1.0未満では未反応アルコキシド基の量が多くなり、硬化被膜の屈折率を高くするといった悪影響を及ぼすおそれがあり、逆に5.0より多いと縮合反応が極端に進み、コーティング材組成物のゲル化を招くおそれがある。

【0045】さらに、4官能シリコーンレジンに加水分解する場合には、その濃度は4官能シリコーンレジンと水との合計量に対してSiO₂換算で固形分5重量%以上20重量%以下の範囲であることが好ましい。4官能シリコーンレジンが5重量%未満では、上述した好ましい量の水を配合しても未反応アルコキシド基の量が多くなり、硬化被膜の屈折率を高くするといった悪影響を及ぼすおそれがあり、逆に20重量%より濃くなると、上述した好ましい量の水を配合してもコーティング材組成物のゲル化を招くおそれがある。

【0046】また、4官能オルガノアルコキシシラン等の4官能加水分解性オルガノシランを加水分解する際に必要に応じて用いられる触媒としては、特に限定されるものではないが、製造工程に要する時間を短縮する点から、酸性触媒が好ましい。このような酸性触媒としては、特に限定されないが、例えば、酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸や、塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等の無機酸や、酸性コロイダルシリカ、酸化チタニアゾル等の酸性ゾル状フィラ一等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を

使用することができる。アルコキシドの加水分解は、必要に応じて、加温して行ってもよく、特に40~100℃の条件下で2~100時間かけて加水分解反応を促進させると、未反応アルコキシド基を限りなく少なくすることができて好ましい。上記の温度範囲や時間範囲を外れて加水分解すると、未反応アルコキシド基が残留するおそれがある。なお、上記酸性触媒の代わりに、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液、アンモニア水、アミン類の水溶液等のアルカリ性触媒を用いてよいのはいうまでもない。

【0047】また、上記の中空シリカ微粒子とシリコーンレジン必須成分として含有するコーティング材組成物中には、さらに有機ジルコニウムを添加するのが好ましい。このように有機ジルコニウムを含有するコーティング材組成物を基材に塗装すると、硬化被膜が形成される際の縮合反応が促進され、硬化被膜中の架橋密度を高めたり、硬化被膜の耐水性及び耐アルカリ性を向上させたりすることができるからである。

【0048】上記の有機ジルコニウムとしては、特に限定されるものではないが、例えば、一般式ZrO_nR^m・(OR)^p、(m, pは0~4の整数、nは0又は1、2、n+m+p=4)表され、この化学式中のアルコキシド基(OR¹)の官能基(R¹)が化学式(1)と同様のものを用いることができる。またR²としては、例えばC₅H₇O₂であるもの(アセチルアセトネート錯体)やC₆H₉O₃であるもの(エチルアセトアセトネート錯体)を挙げることができる。またOR¹とR²としては、1つの分子中に複数種のものが存在していてもよい。特に有機ジルコニウムとして、Zr(OC₄H₉)₄、Zr(OC₄H₉)₃(C₅H₇O₂)及びZr(OC₄H₉)₂(C₅H₇O₂)(C₆H₉O₃)のうち少なくともいずれかを用いると、硬化被膜の機械的強度を一層向上させることができるものである。例えば、中空シリカ微粒子に対してシリコーンレジン割合が少ないコーティング材組成物を用いて硬化被膜を形成すると、この硬化被膜の機械的強度は不足する場合があるが、上記のようなコーティング材組成物であっても、上述した有機ジルコニウムを添加することによって、硬化被膜の機械的強度を向上させることができるものである。また、このコーティング材組成物を基材に塗装した後に、これを比較的低温である100℃で熱処理を行っても、300℃を超える高温で熱処理を行ったときに相当する強度を得ることができるものである。

【0049】また、有機ジルコニウムの添加量は、ZrO₂換算でコーティング材組成物中における固形分全量に対して、0.1~10重量%であることが好ましい。添加量が0.1重量%未満では有機ジルコニウムによる効果がみられないおそれがあり、逆に10重量%を超えるとコーティング材組成物がゲル化したり、凝集等が起

10

20

30

40

50

こったりするおそれがある。

【0050】また、コーティング材組成物中には、中空シリカ微粒子の他に、外殻の内部が空洞ではないシリカ粒子（以下、単に「シリカ粒子」ともいう）を添加することもできる。それは、このコーティング材組成物によって形成される硬化被膜の機械的強度を向上させることができ、さらには表面平滑性と耐クラック性をも改善することができるからである。

【0051】上記のシリカ粒子の形態としては、特に限定されるものではなく、例えば、粉体状の形態でもゾル状の形態でもよい。シリカ粒子をゾル状の形態、すなわちコロイダルシリカとして使用する場合、特に限定されるものではないが、例えば、水分散性コロイダルシリカあるいはアルコール等の親水性の有機溶媒分散性コロイダルを使用することができる。一般にこのようなコロイダルシリカは、固形分としてのシリカを20～50重量%含有しており、この値からシリカ配合量を決定することができる。

【0052】ここで、水分散性コロイダルシリカを使用する場合には、このコロイダルシリカ中に固形分以外として存在する水は、加水分解性オルガノシランの加水分解に使用することができる。従って、この加水分解の際の水の量には、水分散性コロイダルシリカの水を加算する必要がある。水分散性コロイダルシリカは通常、水ガラスから作られるものであり、市販品を容易に入手して使用することができる。

【0053】また、有機溶媒分散性コロイダルシリカは、上記の水分散性コロイダルシリカの水を有機溶媒と置換することによって容易に調製することができる。このような有機溶媒分散性コロイダルシリカも、水分散性コロイダルシリカと同様に、市販品を容易に入手して使用することができる。有機溶媒分散性コロイダルシリカにおいて、コロイダルシリカが分散している有機溶媒の種類は、特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体、及びジアセトンアルコール等の親水性有機溶媒を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を使用することができる。さらにこれらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の1種あるいは2種以上のものを使用することができる。

【0054】また、上記のシリカ粒子、すなわち外殻の内部が空洞ではないものの添加量は、コーティング材組

成物における固形分全量に対して、0.1～30重量%であることが好ましい。0.1重量%未満ではこのシリカ粒子の添加による効果がみられないおそれがあり、逆に30重量%を超えると硬化被膜の屈折率を高くする悪影響を及ぼすおそれがある。

【0055】また、本発明に係るコーティング材組成物は、低屈折率を有する硬化被膜を形成することとなるため、この硬化被膜は色を帯びることがある。その場合には、予めコーティング材組成物中に色素化合物を含有させておくと、硬化被膜の色を調節することができる。色素化合物としては、無機・有機の限定は特になく、硬化被膜の屈折率に大きな影響を与えない範囲で所望する色調となるように、市販されているものを適量添加すればよい。さらにコーティング材組成物には、必要に応じてレベリング材や粘度調整剤を添加することもできる。

【0056】そして、本発明に係るコーティング材組成物は、上述したシリコンレジンマトリクス材料として用い、これに中空シリカ微粒子を添加し、さらに必要に応じてその他の成分を添加することによって得ることができる。このとき、コーティング材組成物において、中空シリカ微粒子とその他の成分との重量割合は、特に限定されるものではないが、中空シリカ微粒子/その他の成分（固形分）＝95/5～50/50の範囲であることが好ましく、より好ましくは95/5～75/25である。中空シリカ微粒子が95より多いと、硬化被膜の機械的強度を得ることが難しくなるおそれがあり、逆に50より少ないと低屈折率を発現させる効果が小さくなるおそれがある。

【0057】なお、上記のようにして得られるコーティング材組成物は、必要に応じて有機溶媒や水で希釈してもよく、またコーティング材組成物を調製するにあたって、予め個々の成分を必要に応じて有機溶媒や水で希釈しておいてもよい。希釈する際の有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体、及びジアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を使用することができる。さらにこれらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の1種あるいは2種以上のものを使用することができる。

【0058】そして、上記のようにして調製したコーティング材組成物をプラスチックフィルム基材1の表面に

塗布して被膜を形成すると共にこの被膜を乾燥硬化させることによって、表面に低屈折率を有する硬化被膜層2を形成することができ、この低屈折率の硬化被膜層2によって反射防止層3が形成された図1(a)のような反射防止フィルムAを得ることができるものである。この方法によれば、気相法や液相法よりも大面積の硬化被膜層2を容易に得ることができ、処理スピードを高めることもできるものである。なお、コーティング材組成物をプラスチックフィルム基材1の表面に塗布する際に、硬化被膜層2が均一に形成されるように、又は硬化被膜層2とプラスチックフィルム基材との密着性が向上するように、プラスチックフィルム基材1の表面を前洗浄しておくのが好ましい。前洗浄の方法としては、アルカリ洗浄、プラズマ洗浄、UV洗浄、コロナ放電等を挙げることができる。

【0059】また、コーティング材組成物をプラスチックフィルム基材1の表面に塗装するにあたって、その方法は特に限定されるものではないが、例えば、刷毛塗り、スプレーコート、浸漬（ディッピング、ディップコート）、ロールコート、フローコート、カーテンコート、ナイフコート、スピンコート、テーブルコート、シートコート、枚葉コート、ダイコート、バーコート等の通常の各種塗装方法を選択することができる。

【0060】また、プラスチックフィルム基材1の表面に形成した硬化被膜層2を乾燥させた後に、これに熱処理を行うのが好ましい。この熱処理によって、硬化被膜層2の機械的強度をさらに向上させることができるものである。熱処理の際の温度は、特に限定されるものではないが、100～150℃の比較的低温で1～30分処理することが好ましい。このように低温で熱処理を行っても、高温で熱処理を行うときと同等の機械的強度を得ることができるので、製膜コストを低減することが可能となり、また高温による熱処理の場合のように、プラスチックフィルム基材1の種類が制限されることがなくなるものである。

【0061】プラスチックフィルム基材1の表面に形成する硬化被膜層2の膜厚は、要求される反射防止能力に応じて異なるが、0.05～0.2μmの範囲が好ましい。膜厚がこの範囲から外れると、十分な反射防止特性を得ることができなくなるおそれがある。

【0062】上記のようにして得られた本発明に係る反射防止フィルムAにおいて、硬化被膜層2は加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなるシリコーンレジンマトリクス材料とし、平均粒子径が5nm～2μmの中空シリカ微粒子が充填されているものであって、1.35以下の低い屈折率を有するものであり、プラスチックフィルム基材1は屈折率が一般に1.5以上であるので、単層の硬化被膜層2から形成される反射防止層3によって高い反射防止性能を発揮させることができるものである。

【0063】反射防止フィルムAは使用される部位によって、反射防止層3以外の層を形成することが必要になることがある。例えば液晶ディスプレイなど画像表示ディスプレイの最外層に反射防止フィルムAを張って使用する場合、日々の掃除等の手入れなどによって反射防止フィルムAに傷が付かないように、プラスチックフィルム基材1の表面にプラスチックフィルム基材1より硬度の高いハードコート層4を形成することが望ましい。

【0064】ハードコート層4はプラスチックフィルム基材1の表面に形成されるものであり、図1(b)のように反射防止層3はこのハードコート層4の上に形成されることになる。ハードコート層4としては、硬度が高く透明性の高い材料であれば特に限定されるものではないが、UV硬化や、EB硬化や、熱硬化などの硬化タイプのアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコーン系樹脂などで形成することができる。ハードコート層4はプラスチックフィルム基材1との間で多重干渉が発生することを抑制するために、屈折率がプラスチックフィルム基材1の屈折率になるべく近い材料を選定して形成するのが好ましい。ハードコート層4の形成は、プラスチックフィルム基材1の表面に上記の樹脂材料を塗布して硬化させることによって行うことができるものであり、ハードコート層4の膜厚は特に制限されるものではないが、1～20μm程度に設定するのが一般的である。

【0065】また、反射防止フィルムAの表面には防汚層5を形成することもできる。防汚層5は反射防止層3の表面側に形成されるものであり、撥水・撥油性を有する材料で形成することができる。この防汚層5を形成する材料としては、特に限定されるものではないが、フルオロシラン化合物を挙げることができる。このフルオロシラン化合物はアルコキシシラノ基を持ったフッ素化合物であり、例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_7(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_4(\text{OCF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ などを用いることができる。防汚層5の膜厚は、反射防止層3による反射防止性能に悪影響を及ぼさないように、0.03μm以下に設定するのが好ましい。

【0066】また反射防止層3を形成するコーティング材組成物の硬化被膜層2内に光触媒微粒子を含有させることによって、反射防止層3の表面に指紋等が付着してもディスプレイから発光する光や周辺の光によって光触媒効果で分解除去することができ、反射防止層3の表面に防汚性を付与することができるものである。このように光触媒を含有させて反射防止層3に防汚性を付与する場合には、上記の防汚層5は特に必要ではなくなる。また光触媒作用によって反射防止層3の表面は親水化し、帯電防止機能も発揮することになるので、後述する帯電防止層も特に必要としないものである。

【0067】光触媒微粒子としては、酸化チタンや酸化亜鉛等を用いることができ、可視光応答型光触媒である

10

20

30

40

50

ことが好ましい。可視光応答型光触媒としては、酸化チタン微粒子の $Ti-O$ 結合の一部を $Ti-N$ に置換した窒素置換酸化チタン、格子内に酸素欠陥を有する酸化チタン、クロム金属をドーブした酸化チタンなどを挙げる
ことができる。光触媒は一般に高屈折材料であって、含有
量が多すぎると反射防止性能に悪影響を及ぼすおそれ
があるので、硬化被膜層 2 の固形分に対して 1~20 重
量%になるようにコーティング材組成物に光触媒を添加
し、硬化被膜層 2 を形成するようにするのがよい。尚、
光触媒微粒子も、中空シリカ微粒子と同様に、内部を中
空化することによって、見掛けの屈折率を小さくするこ
とができるものである。

【0068】また反射防止フィルム A には、電磁波シールド性や帯電防止性が要求される場合には、プラスチックフィルム基材 1 と反射防止層 3 との間に、導電性金属微粒子を含有する層、あるいは導電性金属酸化物微粒子を有する層を形成することができる。導電性金属微粒子や導電性金属酸化物微粒子としては特に制限されるものではなく、従来から周知の任意のものをを用いることができる。

【0069】さらに反射防止フィルム A には、プラスチックフィルム基材 1 の反射防止層 3 を設けた側と反対側の表面、つまりプラスチックフィルム基材 1 の裏面に粘着剤を塗布して粘着剤層 6 を設けることができる。粘着剤としては従来から周知のものをを用いることができるが、例えば酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラル、ポリアクリレートなどの高分子ベースに粘着付与剤としてロジン誘導体、クマロン樹脂、テルペン樹脂などを混合したものをを用いることができる。粘着剤層 6 の背面側には図 1 (c) のように剥離フィルム 10 が張っており、この剥離フィルム 10 を剥がした状態で使用するものである。このように反射防止フィルム A の背面側に粘着層 6 を設けることによって、ディスプレイの任意の部位に反射防止フィルム A を貼り付けて使用することができるものである。勿論、粘着層 6 を設けずに反射防止フィルム A に使用することも可能であり、例えばタッチパネルに反射防止フィルム A を使用する場合には、反射防止フィルム A の背面に透明電極を形成することができる。

【0070】上記のようにして作製される本発明の反射防止フィルム A は、ブラウン管 (CRT)、蛍光表示管 (FIP)、プラズマディスプレイ (PDP)、液晶ディスプレイ (LCD)、有機 EL ディスプレイ等の画像表示ディスプレイ 7 の最表面に貼り付けて使用されるものである。この場合、図 2 (a) に示すように、画像表示ディスプレイ 7 の表示面 8 の表面に直接、反射防止フィルム A を貼り付けて使用することができる。また図 2 (b) に示すように、画像表示ディスプレイ 7 の前面側に保護用の前面板 9 が配置されているときには、前面板 9 に反射防止フィルム A を貼り付けて使用することがで

きる。前面板 9 に反射防止フィルム A を貼り付けて使用する場合、前面板 9 の片側の表面に貼り付けるようにしても、両面に貼り付けるようにしても、いずれでもよい。

【0071】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、特に断らない限り、「部」はすべて「重量部」を、「%」は、後述する全光線透過率、反射率及びヘーズ率を除き、すべて「重量%」を表す。また、分子量は GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により、測定機種として東ソー (株) の HLC8020 を用いて、標準ポリスチレンで検量線を作成し、その換算値として測定したものである。

【0072】(コーティング材組成物の調製例 1) テトラメトキシシラン 121.6 部とメチルトリメトキシシラン 24.3 部に、メタノール 420.5 部を加え、さらに水 16.8 部及び 0.01N の塩酸 16.8 部 ($[H_2O]/[OR] = 0.5$) を混合し、これをディスペーを用いてよく混合した。この混合液を 25℃ 恒温槽中で 2 時間攪拌して、重量平均分子量を 800 に調整することにより、シリコーンレジン (A) を得た。

【0073】ここで、このシリコーンレジン (A) を、アルカリ洗浄しておいた石英ガラス (厚み 0.7 mm) の片面にスピンコーターによって塗布し、膜厚が約 100 nm の被膜を形成した後、100℃ で焼成することによって硬化被膜を得た。そしてこの硬化被膜の水接触角を協和界面化学社製「CA-W150」で測定した結果、30° であった。

【0074】次に、このシリコーンレジン (A) 溶液に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカ IPA (イソプロパノール) 分散ゾル (固形分 20%、平均一次粒子径約 60 nm、外殻厚み約 15 nm: 触媒化成工業製) を用い、中空シリカ微粒子/シリコーンレジン (縮合化合物換算) が固形分基準で重量比が 80/20 となるように添加し、さらに全固形分が 3% になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物 (A) を調製した。

【0075】(コーティング材組成物の調製例 2) テトラメトキシシラン 152 部にメタノール 412 部を加え、さらに水 18 部及び 0.01N の塩酸 18 部 ($[H_2O]/[OR] = 0.5$) を混合し、これをディスペーを用いてよく混合した。この混合液を 25℃ 恒温槽中で 2 時間攪拌して、重量平均分子量を 850 に調整することにより、シリコーンレジン (B) を得た。このシリコーンレジン (B) について硬化被膜の水接触角を調製例 1 と同様にして測定した結果、8° であった。

【0076】次に、このシリコーンレジン (B) 溶液に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカ IPA (イソプロパノール) 分散ゾル (固形分 20%、平均一次粒子径約 60 nm、外殻厚み約 15 nm: 触媒化成工業

製)を用い、中空シリカ微粒子/シリコーンレジン(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が80/20となるように添加し、さらに全固形分が3%になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物(B)を調製した。

【0077】(コーティング材組成物の調製例3)テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、さらに水18部及び0.01Nの塩酸18部(「H₂O」/「OR」=0.5)を混合し、これをディスペーを用いてよく混合した。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整することにより、シリコーンレジン(C)を得た。このシリコーンレジン(C)について硬化被膜の水接触角を調製例1と同様にして測定した結果、9°であった。

【0078】次に、このシリコーンレジン(C)溶液に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約15nm:触媒化成工業製)を用い、中空シリカ微粒子/シリコーンレジン(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が80/20となるように添加し、さらに全固形分が3%になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物(C)を調製した。

【0079】(コーティング材組成物の調製例4)テトラメトキシシラン152部にメタノール306部を加え、さらに水126部及び0.01Nの塩酸18部(「H₂O」/「OR」=2.0)を混合し、これをディスペーを用いてよく混合した。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を3500に調整することにより、シリコーンレジン(D)を得た。このシリコーンレジン(D)について硬化被膜の水接触角を調製例1と同様にして測定した結果、4°であった。

【0080】次に、このシリコーンレジン(D)溶液に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約15nm:触媒化成工業製)を用い、中空シリカ微粒子/シリコーンレジン(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が80/20となるように添加し、さらに全固形分が3%になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物(D)を調製した。

【0081】(コーティング材組成物の調製例5)上記調製例4において、有機ジルコニウム成分としてZr(OC₄H₉)₄(C₅H₇O₂)を用い、これをコーティング材組成物(D)に全固形分に対して1%添加することによって、コーティング材組成物(E)を得た。

【0082】(コーティング材組成物の調製例6)上記調製例4において、Ti-N結合を有する可視光応答光触媒酸化チタン微粒子(平均粒子径20nm)を、コー

ティング材組成物(D)に全固形分に対して3%添加することによって、コーティング材組成物(F)を得た。

【0083】(コーティング材組成物の比較調製例1)調製例2において、中空シリカ微粒子の代わりに、外殻の内部に空洞が形成されていないシリカ微粒子としてシリカメタノールゾル(日産化学工業社製「MA-S-T」:平均粒子径10~20nm)を用いるようにした外は、調製例2と同様にしてコーティング材組成物(G)を調製した。

【0084】(コーティング材組成物の比較調製例2)市販のアクリル樹脂(日立化成社製「ヒタロイド1007」)に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約15nm:触媒化成工業製)を用い、中空シリカ微粒子/アクリル樹脂(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が80/20となるように添加し、さらに全固形分が3%になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物(H)を調製した。

【0085】(実施例1~6、比較例1~2)厚み175μmのPETフィルムの上にシリコーン系UV硬化コーティング材(GE・東芝シリコーン社製「UVHC8556」)をバーコーターで塗布した後、120℃で3分間熱処理し、さらにUV照射することによって膜厚3μmのハードコート層を形成した。このように形成したハードコート層に後述のスチールウールを用いた機械的強度試験を行なって、傷が付かないことを確認した。

【0086】次にこのハードコート層の表面にコロナ放電処理をした後、上記の調整例1~6及び比較調製例1~2で得たコーティング材組成物(A)~(H)をハードコート層の上に塗布し、120℃で30分間熱処理して膜厚100nmの硬化被膜層を形成することによって、反射防止PETフィルムを得た。

【0087】このようにして得られた反射防止フィルムについて、次の試験方法で全光線透過率、反射率、ヘーズ率、屈折率及、機械的強度、指紋分解性を測定し、性能を評価した。

【0088】(全光線透過率)分光光度計(日立製作所製「U-3400」)で波長550nmの全光線透過率を測定した。

【0089】(反射率)硬化被膜を形成した反射防止フィルムの裏面(下面)をサンドペーパーで粗し、この面に黒色艶消しラッカー塗料を塗布して乾燥した後、分光光度計(日立製作所製「U-3400」)で波長550nmの反射率を測定した。

【0090】(ヘーズ率)ヘーズメータ(日本電色工業製「NDH2000」)で測定した。

【0091】(屈折率)走査型電子顕微鏡で反射防止フィルムの破断面を観察し、硬化被膜の膜厚を測定した後、エリブソメーター(ULVAC製「EMS-1」)

10

20

30

40

50

で屈折率を導出した。

【0092】（機械的強度）硬化被膜の表面に、スチールウール#0000を100g荷重で10往復（速度1cm/sec）摺動させ、硬化被膜に発生するキズ発生レベルで機械的強度を判定した。そして、A：キズが発生しない、B：キズがわずかに発生する、C：キズが発生する、D：キズが多数発生する（白化あるいは剥離）、と評価した。

【0093】（指紋分解性）硬化被膜の表面に指紋成分であるオレイン酸を0.2cc滴下し、18ワットの白*10

*色蛍光灯を距離30cmの条件で光照射し、48時間後の水に対する接触角が照射前に較べて低くなっているかどうかで分解性を判定し、A：計測不能、B：10°以下、C：10～20°、D：20°以上、と評価した。

【0094】上記の各試験結果を表1に示す。尚、硬化被膜を形成する前のハードコート層付きのPETフィルムの全光線透過率は90%、視感反射率は5.5%、ヘーズ率は0.5であった。

【0095】

【表1】

	コーティング材組成物	全光線透過率(%)	反射率(%)	ヘイズ率(%)	屈折率	機械的強度	指紋分解性
実施例1	(A)	94.1	1.0	0.6	1.31	B	D
実施例2	(B)	94.5	0.8	0.7	1.29	A	D
実施例3	(C)	94.5	0.8	0.7	1.29	B	D
実施例4	(D)	94.8	0.5	0.6	1.26	B	D
実施例5	(E)	94.4	0.9	0.6	1.30	A	D
実施例6	(F)	94.1	0.9	0.8	1.31	A	B
比較例1	(G)	91.4	2.4	0.6	1.47	A	D
比較例2	(H)	94.0	1.5	0.6	1.34	D	D

【0096】表1にみられるように、各実施例の反射防止フィルムは、比較例1と比較して反射防止性能に優れ、比較例2と比較して機械的強度及び反射防止性能に優れるものであった。

【0097】また、マトリクス材料としてテトラメトキシシランのみを用いた実施例2は、3官能シリコーンレジンに合わせて用いた実施例1と比較して、機械的強度に優れた硬化被膜層が得られることが確認される。

【0098】またマトリクス材料としてテトラメトキシシランのみを用いた実施例2は、テトラエトキシシランのみを用いた実施例3と比較して、機械的強度に優れた硬化被膜層が得られることが確認される。

【0099】またマトリクス材料としてテトラメトキシシランのみを用いて平均分子量を200～2000の範囲内に調製した実施例2は、平均分子量が3500の実施例4と比較して、機械的強度に優れた硬化被膜層が得られることが確認される。

【0100】また、有機Zrを添加した実施例5のものは、添加していない実施例4と比較して、硬化被膜の機械的強度が優れているものであった。

【0101】

【発明の効果】上記のように本発明の請求項1に係る反射防止フィルムは、プラスチックフィルム基材の表面に、加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなるシリコーンレジンと、平均粒子径が5nm～2μmで且つ外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを必須成分とするコーティング材組成物の硬化被膜層を備えているので、このシリコーンレジンと中空シリカ微粒子かなる硬化被膜層は低い屈折率を有するものであり、単層の硬化被膜層から形成され

る反射防止層で高い反射防止性能を有する反射防止フィルムを得ることができるものである。

【0102】また請求項2の発明は、請求項1において、プラスチックフィルム基材の表面と上記コーティング材組成物の硬化被膜層との間に、プラスチックフィルム基材より硬度の高いハードコート層を備えているので、反射防止フィルムに傷が付くことをハードコート層で防ぐことができるものである。

【0103】また請求項3の発明は、請求項1又は2において、上記コーティング材組成物の硬化被膜層の表面に、撥水・撥油性を有する防汚層を備えているので、反射防止フィルムに指紋などで汚れが付くことを防汚層で防ぐことができるものである。

【0104】また請求項4の発明は、請求項1乃至3のいずれかにおいて、プラスチックフィルム基材の上記コーティング材組成物の硬化被膜層を設けた面と反対側の表面に、粘着剤層を備えているので、反射防止フィルムを画像表示ディスプレイの任意の部位に粘着材層で貼って使用することができるものである。

【0105】また請求項5の発明は、請求項1乃至4のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物の硬化被膜層の層厚みが、0.05～0.2μmであるので、硬化被膜層による光反射防止性能を高く得ることができるものである。

【0106】また請求項6の発明は、請求項1乃至5のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンが、SiX₄（Xは加水分解置換基）で表される4官能加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなる4官能シリコーンレジンであるので、機械的強度が高い硬化被膜層を形成するこ

とができるものである。

【0107】また請求項7の発明は、請求項6において、 SiX_4 で表される4官能加水分解性オルガノシランが、 $\text{X}=\text{OCH}_3$ のテトラメトキシシランであるので、機械的強度が高い硬化被膜層を形成することができるものである。

【0108】また請求項8の発明は、請求項1乃至7のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンとして、これを石英ガラス基材の表面に膜厚100nmとなるように塗装し100℃で焼成して得られた硬化被膜の表面水滴接触角が10°以下となるものを用いるようにしたので、硬化被膜を低温で処理しても未反応の加水分解置換基が残留せず、屈折率が低い硬化被膜層を得ることができるものである。

【0109】また請求項9の発明は、請求項1乃至8のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンとして、重量平均分子量が200～2000の範囲であるものを用いるようにしたので、硬化被膜層の屈折率を低下させるために中空シリカ微粒子の割合を増加させてシリコーンレジンの割合が減少しても、硬化被膜層の機械的強度を十分に確保することができるものである。

【0110】また請求項10の発明は、請求項1乃至9のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンとして、 SiX_4 ($\text{X}=\text{OR}$ 、Rは1価の炭化水素基)で表される4官能オルガノアルコキシシランをモル比 $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{OR}]$ が1.0以上となる水存在下で、かつ酸又はアルカリ触媒存在下で加水分解反応して得られた部分加水分解物及び／又は加水分解物を用いるようにしたので、シリコーンレジン中の未反応の加水分解置換基を減少させることができ、低屈折率の硬

化被膜層を形成することができるものである。

【0111】本発明の請求項11に係るディスプレイ装置は、画像表示ディスプレイの表示面の表面に、上記請求項1乃至10のいずれかに記載の反射防止フィルムを貼り付けたものであり、周囲の光の反射を反射防止フィルムで防止して、鮮明な画像表示を行なうことができるものである。

【0112】また本発明の請求項12に係るディスプレイ装置は、画像表示ディスプレイの前面側に配置された前面板の少なくとも片側の表面に、上記請求項1乃至10のいずれかに記載の反射防止フィルムを貼付したものであり、周囲の光の反射を反射防止フィルムで防止して、鮮明な画像表示を行なうことができるものである。

【図面の簡単な説明】

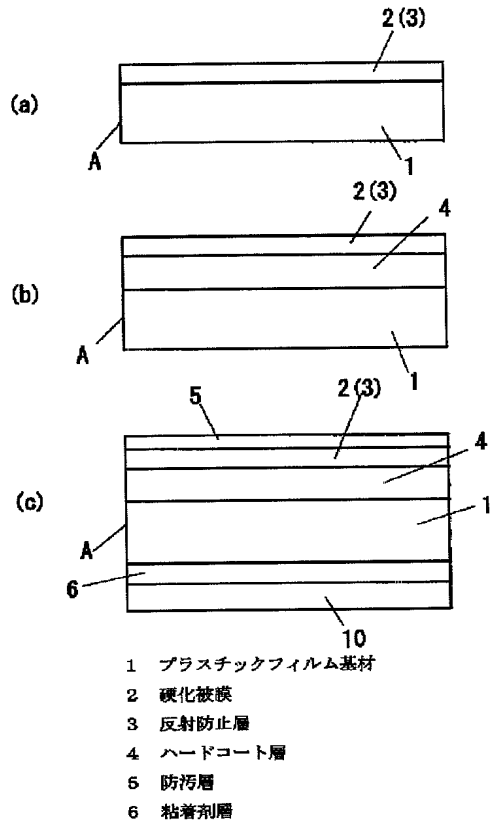
【図1】本発明に係る反射防止フィルムを示すものであり、(a)、(b)、(c)はそれぞれ実施の形態の一例を示す概略図である。

【図2】本発明に係るディスプレイ装置を示すものであり、(a)、(b)はそれぞれ実施の形態の一例を示す概略図である。

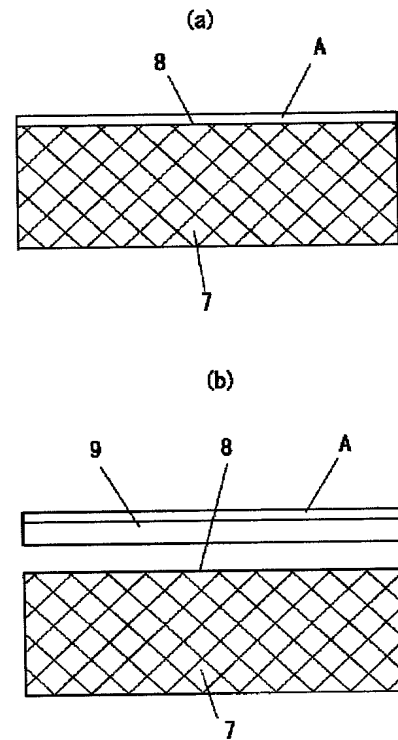
【符号の説明】

- 1 プラスチックフィルム基材
- 2 硬化被膜
- 3 反射防止層
- 4 ハードコート層
- 5 防汚層
- 6 粘着剤層
- 7 画像表示ディスプレイ
- 8 表示面
- 9 前面板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 D 183/02

C 0 9 D 183/04

183/04

C 0 9 J 7/02

Z

C 0 9 J 7/02

G 0 2 B 1/10

A

(72) 発明者 館林 徹

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

Fターム(参考) 2K009 AA04 AA15 BB11 BB15 CC03
CC09 CC26 CC42 EE05
4F100 AA20B AA20H AG00A AH06B
AK01A AK42 AK52B AK79B
AL05B AT00A BA02 BA03
BA04 BA07 BA10A BA10B
BA10D DE04B EH46 EH462
EJ42 EJ422 EJ55 EJ552
GB41 JB05D JB06D JB12B
JK12C JL06D JM01B JM02C
JN06 YY00B
4J004 AA06 AA08 AA09 AA10 AB01
CA07 CC02 CC03 CD06 FA10
4J038 DL021 DL031 HA446 KA20
KA21 MA14 NA19 PA19 PB08
PC03 PC08

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]**

[Claim 1] The acid-resisting film characterized by equipping the front face of a plastic film base material with the hardening coat layer of the coating-material constituent which uses as an indispensable component the silicone resin which consists of the partial hydrolysate and/or hydrolyzate of a hydrolysis nature organosilane, and the hollow silica particle in which mean particle diameter is 5nm - 2 micrometers, and the cavity was formed inside the outer shell, and growing into it.

[Claim 2] The acid-resisting film according to claim 1 characterized by consisting a rebound ace court layer with a high degree of hardness of a plastic film base material in preparation for between the front face of a plastic film base material, and the hardening coat layers of the above-mentioned coating-material constituent.

[Claim 3] The acid-resisting film according to claim 1 or 2 characterized by equipping the front face of the hardening coat layer of the above-mentioned coating-material constituent with the stain-proofing barrier which has hydrofuge and oil repellency, and growing into it.

[Claim 4] The acid-resisting film according to claim 1 to 3 characterized by changing a binder layer in preparation for the field in which the hardening coat layer of the above-mentioned coating-material constituent of a plastic film base material was prepared, and the front face of the opposite side.

[Claim 5] The acid-resisting film according to claim 1 to 4 with which the bed depth of the hardening coat layer of the above-mentioned coating-material constituent is characterized by being 0.05-0.2 micrometers.

[Claim 6] The acid-resisting film according to claim 1 to 5 characterized by being 4 organic-functions silicone resin which the silicone resin of the above-mentioned coating-material constituent turns into from the partial hydrolysate and/or hydrolyzate of 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane which are expressed with SiX_4 (X is a hydrolysis substituent).

[Claim 7] The acid-resisting film according to claim 6 with which 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane expressed with SiX_4 is characterized by being the tetramethoxy silane of $\text{X}=\text{OCH}_3$.

[Claim 8] The acid-resisting film according to claim 1 to 7 characterized by painting this as silicone resin of the above-mentioned coating-material constituent so that it may become 100nm of thickness on the front face of a quartz-glass base material, and changing using that from which the surface water drop contact angle of the hardening coat calcinated and obtained becomes 10 degrees or less at 100 degrees C.

[Claim 9] The acid-resisting film according to claim 1 to 8 characterized by weight average molecular weight changing as silicone resin of the above-mentioned coating-material constituent using what is the range of 200-2000.

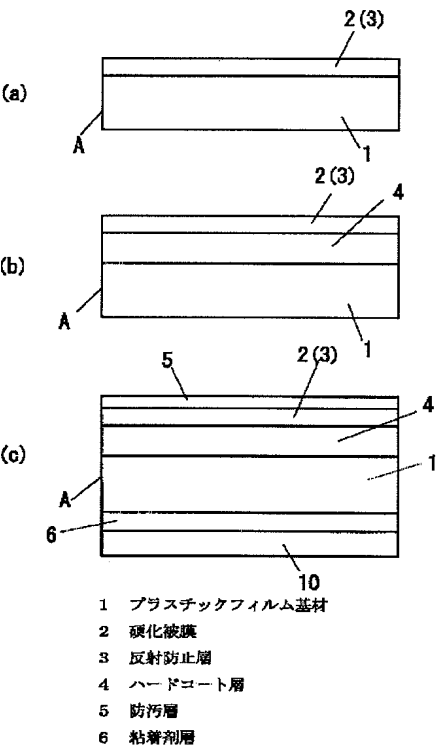
[Claim 10] the bottom of the water existence from which mole-ratio $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]$ becomes 1.0 or more as silicone resin of the above-mentioned coating-material constituent about 4 organic-functions organoalkoxysilane expressed with SiX_4 ($\text{X}=\text{OR}$ and R are a univalent hydrocarbon group) -- and the acid-resisting film according to claim 1 to 9 characterized by changing using the partial hydrolysate and/or hydrolyzate which were obtained by carrying out a hydrolysis reaction under an acid or alkali catalyst existence.

[Claim 11] The display unit characterized by sticking above-mentioned claim 1 thru/or the acid-resisting film given in either of 10 on the front face of the screen of an image display display.

[Claim 12] The display unit characterized by the thing of the front plate arranged at the front-face side of an image display display for which above-mentioned claim 1 thru/or the acid-resisting film given in either of 10 are stuck on the front face of one side at least.

[Translation done.]

Drawing selection [Representative drawing]



[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the display unit which stuck an acid-resisting film and this acid-resisting film.

[0002]

[Description of the Prior Art] In giving acid-resisting ability to the image display side of a display, he coats the antireflection film directly and was trying to prepare it in a display conventionally. However, the method which sticks this acid-resisting film on the device front face of a display or the front plate for protection is general with flattening of a display etc. using the acid-resisting film which prepared and formed the acid-resisting layer on the surface of plastic film.

[0003] And it is in this acid-resisting film, and in order to obtain high acid-resisting ability, it is common [an acid-resisting layer] to be formed from two or more layers of a high refraction ingredient and a plantar-flexion chip box ingredient. However, when forming an acid-resisting layer in two or more layers in this way, many processes which form an acid-resisting layer are needed, there is a problem in respect of a manufacturing cost etc., and the reflection factor in the feeling field of ** of that to which the antireflection film of two or more layer configuration can hold down a bottom reflection factor low becomes high, and has a problem in acid-resisting ability at this point.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to form an acid-resisting layer by the monolayer, the acid-resisting layer needed to be produced with the plantar-flexion chip box ingredient here, but since the mechanical strength was weak, when it formed on the surface of a display etc., it was easy to generate a blemish, and the fluororesin which is a typical low refractive-index ingredient was not practical.

[0005] This invention is made in view of the above-mentioned point, and it aims at offering the acid-resisting film and display unit which have high acid resistibility ability in the acid-resisting layer of a monolayer.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The acid-resisting film concerning claim 1 of this invention is characterized by equipping the front face of a plastic film base material with the hardening coat layer of the coating-material constituent which uses as an indispensable component the silicone resin which consists of the partial hydrolysate and/or hydrolyzate of a hydrolysis nature organosilane, and the hollow silica particle in which mean particle diameter is 5nm - 2 micrometers, and the cavity was formed inside the outer shell, and growing into it.

[0007] Moreover, invention of claim 2 is characterized by consisting a rebound ace court layer with a high degree of hardness of a plastic film base material in preparation for between the front face of a plastic film base material, and the hardening coat layers of the above-mentioned coating-material constituent in claim 1.

[0008] Moreover, invention of claim 3 is characterized by equipping the front face of the hardening coat layer of the above-mentioned coating-material constituent with the stain-proofing barrier which has hydrofuge and oil repellency, and growing into it in claim 1 or 2.

[0009] Moreover, invention of claim 4 is characterized by changing a binder layer in preparation for the field in which the hardening coat layer of the above-mentioned coating-material constituent of a plastic film base material was prepared, and the front face of the opposite side in claim 1 thru/or either of 3.

[0010] Moreover, invention of claim 5 is characterized by the bed depth of the hardening coat layer of the above-mentioned coating-material constituent being 0.05-0.2 micrometers in claim 1 thru/or either of 4.

[0011] Moreover, invention of claim 6 is characterized by being 4 organic-functions silicone resin which the silicone resin of the above-mentioned coating-material constituent turns into from the partial hydrolysate and/or hydrolyzate of

4 organic-functions hydrolysis nature organosilane which are expressed with SiX_4 (X is a hydrolysis substituent) in claim 1 thru/or either of 5.

[0012] Moreover, invention of claim 7 is characterized by 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane expressed with SiX_4 being a tetramethoxy silane of $\text{X}=\text{OCH}_3$ in claim 6.

[0013] Moreover, in claim 1 thru/or either of 7, as silicone resin of the above-mentioned coating-material constituent, invention of claim 8 paints this so that it may become 100nm of thickness on the front face of a quartz-glass base material, and it is characterized by changing using that from which the surface water drop contact angle of the hardening coat calcinated and obtained at 100 degrees C becomes 10 degrees or less.

[0014] Moreover, invention of claim 9 is characterized by changing as silicone resin of the above-mentioned coating-material constituent using that the range of whose weight average molecular weight is 200-2000 in claim 1 thru/or either of 8.

[0015] moreover, the bottom of the water existence from which mole-ratio $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]$ becomes 1.0 or more about 4 organic-functions organoalkoxysilane to which invention of claim 10 is expressed with SiX_4 ($\text{X}=\text{OR}$ and R are a univalent hydrocarbon group) as silicone resin of the above-mentioned coating-material constituent in claim 1 thru/or either of 9 -- and it is characterized by to change using the partial hydrolysate and/or the hydrolyzate which were obtained by carrying out a hydrolysis reaction under an acid or alkali catalyst existence.

[0016] The display unit concerning claim 11 of this invention is characterized by sticking above-mentioned claim 1 thru/or the acid-resisting film given in either of 10 on the front face of the screen of an image display display.

[0017] Moreover, the display unit concerning claim 12 of this invention is characterized by the thing of the front plate arranged at the front-face side of an image display display for which above-mentioned claim 1 thru/or the acid-resisting film given in either of 10 are stuck on the front face of one side at least.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained.

[0019] Although it will not be restricted especially if it has high translucency as a plastic film base material used as the base material of an acid-resisting film, the film (a sheet is also included) of thermoplastics, such as a polycarbonate, acrylic resin, and PET (polyethylene terephthalate), TAC (triacetyl cellulose), can be mentioned, for example.

Although especially the thickness of a plastic film base material is not restricted, about 70-200 micrometers is common.

[0020] And by preparing an acid-resisting layer in the front face of this plastic film base material, an acid-resisting film can be formed and this invention forms an acid-resisting layer by the hardening coat layer of the coating-material constituent which uses as an indispensable component the silicone resin which consists of the partial hydrolysate and/or hydrolyzate of a hydrolysis nature organosilane, and the hollow silica particle by which mean particle diameter is 5nm - 2 micrometers, and the cavity was formed in the interior of an outer shell. Hereafter, this coating-material constituent is explained to a detail.

[0021] As a hollow silica particle contained in a coating-material constituent, mean particle diameter is 5nm - 2 micrometers, and that by which the cavity was formed in the interior of an outer shell is used. Although it is not especially limited if such, specifically, the following can be used. For example, a hollow silica particle with a cavity can be used for the interior of an outer shell (shell) which consists of a silica system inorganic oxide. A silica system inorganic oxide means what includes (A) silica monolayer, the monolayer of the multiple oxide which consists of inorganic oxides other than the (B) silica and a silica, and the double layer of the (C) above-mentioned (A) layer and the (B) layer. You may have pore, it is blockaded by the actuation which pore mentions [porosity] later, and an outer shell may seal a cavity. As for an outer shell, it is desirable that they are two or more silica system enveloping layers which consist of the inside 1st silica enveloping layer and the outside 2nd silica enveloping layer. By preparing the 2nd silica enveloping layer outside, the micropore of an outer shell is made to blockade, eburnation of the outer shell can be carried out, or the hollow silica particle which sealed the internal cavity by the outer shell can be obtained further.

[0022] As for especially the thickness of the 1st silica enveloping layer, it is desirable to consider as the range of 5-20nm 1-50nm. In case it becomes difficult to hold particle shape in case a part of constituent of the spherical nuclear particle later mentioned as the thickness of the 1st silica enveloping layer is less than 1nm is removed, there is a possibility that a hollow silica particle cannot be obtained and the 2nd silica enveloping layer is formed, the partial hydrolysate of an organosilicon compound etc. goes into the pore of the above-mentioned nuclear particle, and there is a possibility that removal of a nuclear particle constituent may become difficult. On the contrary, when the thickness of the 1st silica enveloping layer exceeds 50nm, there is a possibility that removal of the component which constitutes the nuclear particle in degree process may become difficult, and there is a possibility that the rate of the cavity in a hollow silica particle may decrease, and falling [of a refractive index] may become inadequate. Furthermore, as for the

thickness of an outer shell, it is desirable that it is in the range of $1/50 - 1/5$ of the mean particle diameter mentioned later. This is because pore of the 1st silica enveloping layer cannot become large too much by the repetitive actuation, or it is destroyed and it becomes impossible to hold the shape of a ball of a nuclear particle, when dissolution removal by the acid is performed to the hollow silica particle whose thickness of an outer shell is too thin compared with mean particle diameter, in case a part of constituent of a nuclear particle is removed. When carrying out eburnation especially of the outer shell, the range of 20-49nm is [that what is necessary is just to make it sum total thickness with the 1st silica enveloping layer serve as the above-mentioned range which is 1-50nm] suitable for the thickness of the 2nd silica enveloping layer.

[0023] The gas which permeates at the time of the solvent used when preparing a hollow silica particle in a cavity, and/or desiccation exists. Moreover, the precursor matter for forming in a cavity the cavity mentioned later may remain. The precursor matter adheres to an outer shell, may remain slightly, and may occupy most in a cavity. Here, the precursor matter is porosity matter which remains after removing a part of the constituent from the nuclear particle for forming the 1st silica enveloping layer. The multiple oxide particle of the porosity which consists of inorganic oxides other than a silica and a silica is used for a nuclear particle. As an inorganic oxide, one sort of aluminum $2O_3$, B-2s Ce $[O_3, TiO_2, ZrO_2, SnO_2, \text{ and }] 2O_3, P_2O_5, Sb_2O_3, MoO_3 \text{ and } ZnO_2$, and WO_3 grade or two sorts or more can be mentioned. As two or more sorts of inorganic oxides, TiO_2 -aluminum $2O_3$ and TiO_2 - ZrO_2 grade can be illustrated. In addition, the above-mentioned solvent or the gas exists also in the pore of this porosity matter. The tapetum lucidum which the volume of a cavity will increase if the amount of removal of the constituent at this time increases, a hollow silica particle with a low refractive index is obtained, and blends this hollow silica particle and is obtained is excellent in a low refractive index at acid resistibility ability.

[0024] As mentioned above, the mean particle diameter of a hollow silica particle is in the range of 5nm - 2 micrometers. If the effectiveness which will become a low refractive index by hollow if mean particle diameter is smaller than 5nm is small and mean particle diameter is conversely larger than 2 micrometers, transparency will get extremely bad and contribution by diffuse reflection (Anti-Glare) will become large. The more desirable range of the mean particle diameter of a hollow silica particle is 5-100nm. In addition, it can ask for the above-mentioned mean particle diameter by dynamic light scattering.

[0025] And the dispersion liquid of a hollow silica particle can be prepared by passing through the process of the following (a) - (c).

[0026] (a) As preparation silicate of nuclear particle dispersion liquid, one sort or two sorts or more of silicate chosen from alkali-metal silicate, ammonium silicate, and the silicate of an organic base is used preferably. As alkali-metal silicate, a specific silicate (water glass) and a potassium silicate can mention amines, such as quarternary ammonium salt, such as a tetraethylammonium salt, monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine, as an organic base, and the alkaline solution which added ammonia, the 4th class ammonium hydroxide, the amine compound, etc. in silicic acid liquid is also contained in the silicate of ammonium, or the silicate of an organic base. As acid silicic acid liquid, by processing a silicic acid alkali water solution with cation exchange resin etc., the silicic acid liquid which removes alkali and is obtained can be used, and 7 or less % of the weight of acid silicic acid liquid has pH 2-4 and SiO_2 especially desirable concentration. It is desirable to use an alkali soluble inorganic compound as a raw material of an inorganic oxide, the alkali-metal salt of the oxo acid of the metal mentioned above or a nonmetal or an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, and quarternary ammonium salt can be mentioned, and, more specifically, a sodium aluminate, sodium tetraborate, carbonic acid zirconyl ammonium, potassium antimonate, potassium stannate, sodium aluminosilicate, sodium molybdate, cerium-nitrate ammonium, sodium phosphate, etc. are suitable.

[0027] In order to prepare nuclear particle dispersion liquid, beforehand, the alkali water solution of the above-mentioned inorganic compound is prepared according to an individual, or the mixed water solution is prepared, and according to the compound rate of inorganic oxides other than the silica aiming at this water solution, and a silica, it adds gradually, agitating in a with a pH of ten or more alkali water solution. It is desirable to make it 0.3-1.0, and mole-ratio MOX/SiO_2 when the addition rate of a silica raw material and an inorganic compound added in an alkali water solution expressing a silica component with SiO_2 , and expressing inorganic compounds other than a silica with MOX serve as especially the range of 0.35-0.85. If the cavernous volume which MOX/SiO_2 mentioned above less than by 0.3 does not become sufficiently large but another side and MOX/SiO_2 exceed 1.0, the rate of the cavernous volume in the hollow silica particle which it becomes difficult to obtain a spherical nuclear particle, consequently is obtained will fall. If mole-ratio MOX/SiO_2 is in the range of 0.3-1.0, the structure of a nuclear particle will mainly turn into structure with which elements other than silicon and silicon intervened, and combined oxygen by turns. That is, in case the structure which the oxygen atom combined with four joint hands of a silicon atom, and elements M other than a silica combined with this oxygen atom generates mostly and elements M other than a silica are removed at the below-

mentioned process (c), it can be made to accompany to Element M and a silicon atom can also be removed as a silicic acid monomer or oligomer.

[0028] Moreover, in case nuclear particle dispersion liquid are prepared, it is also possible to use a seed particle child's dispersion liquid as a start raw material. In this case, as a seed particle child, the particle of inorganic oxide [of SiO_2 , aluminum 2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 and SnO_2 , and CeO_2 grade] or these multiple oxide 2O_3 , for example, SiO_2 -aluminum, TiO_2 -aluminum 2O_3 , TiO_2 - ZrO_2 , SiO_2 - TiO_2 , and SiO_2 - TiO_2 -aluminum 2O_3 grade is used, and these sols can usually be used. Such a seed particle child's dispersion liquid can be conventionally prepared by the well-known approach. For example, an acid or alkali can be added to mixture or a metal alkoxide of the metal salt corresponding to the above-mentioned inorganic oxide, and a metal salt etc., and it can hydrolyze to it, and can obtain by riping if needed. It adds like the approach of adding the water solution of the above-mentioned compound in the alkali water solution mentioned above in the seed particle child dispersion liquid adjusted to these ten or more pH, agitating. It is not necessary to perform especially pH control of dispersion liquid also in this case. Thus, if a nuclear particle is grown up by using a seed particle child as a seed, control of the mean particle diameter of a growth particle is easy, and that to which grain size was equal can be obtained. Let the addition rate of the silica raw material and inorganic oxide which are added in seed particle child dispersion liquid be the same range as the case where it adds in the alkali water solution mentioned above. The silica raw material and inorganic oxide raw material which were mentioned above have high solubility by the alkali side. However, if both are mixed in pH field where this solubility is high, it grows up to be a colloidal particle, or the solubility of oxo acid ion, such as silicate ion and ulmin acid ion, will fall, these composites will deposit, it will deposit on a seed particle child, and particle growth will take place. Therefore, on the occasion of a deposit of a colloidal particle and growth, pH control like a conventional method is not necessarily required.

[0029] On the occasion of preparation of the above-mentioned nuclear particle dispersion liquid, the hydrolyzate of the organosilicon compound shown by R_nSiX (4-n) (the alkoxide radical of carbon numbers 1-4, a silanol group, a halogen or hydrogen, and n are [the inside of this formula and R] the integer of 0-3 for unsubstituted [of carbon numbers 1-10] or a permutation hydrocarbon group, and X) may be added in an alkali water solution as a silica raw material. As this organosilicon compound, concretely A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, Tetra-isopropoxysilane, methyl trimetoxysilane, dimethyldimethoxysilane, Phenyltrimethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, methyl triethoxysilane, Dimethyl diethoxysilane, phenyltriethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, Isobutyl trimethoxysilane, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, A vinyl tris (beta methoxyethoxy) silane, 3 and 3, 3-trifluoropropyl trimetoxysilane, Methyl - 3, 3, and 3-trifluoro propyl dimethoxysilane, beta-(3, 4 epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, gamma-glycidyl KISHITORI propyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxypropylmethyldiethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-methacryloxypropylmethyldiethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, A trimethyl silanol, methyltrichlorosilane, methyl dichlorosilane, Dimethyldichlorosilane, trimethylchlorosilane, phenyl trichlorosilane, diphenyl dichlorosilane, vinyl trichlorosilan, a trimethyl BUROMO silane, diethylsilane, etc. can be mentioned. Since the compound of 1-3 is lacking in a hydrophilic property, when n hydrolyzes beforehand with the above-mentioned organosilicon compound, it is desirable to enable it to mix to homogeneity at the system of reaction. The well-known approach is employable as hydrolysis as a method of hydrolyzing these organosilicon compounds. When basic things, such as a hydroxide of alkali metal, and aqueous ammonia, an amine, are used as a hydrolysis catalyst, these basic catalysts can be removed after hydrolysis and it can also use by making it an acidic solution. Moreover, when hydrolyzate is prepared using acid catalysts, such as an organic acid and an inorganic acid, it is desirable after hydrolysis to remove an acid catalyst according to the ion exchange etc. In addition, as for the hydrolyzate of the obtained organosilicon compound, it is desirable to use it with the gestalt of a water solution. A water solution means the condition of having not a condition but the transparency in which hydrolyzate became cloudy as gel here.

[0030] (b) Especially the silicic acid liquid obtained by carrying out dealkalization of the alkali-metal salt (water glass) of a silica as a silica raw material in which the 1st silica enveloping layer carries out formation addition is desirable. When the ratio of water [as opposed to water independence or an organic solvent in the dispersion medium of a nuclear particle] is high, the covering processing with silicic acid liquid is also possible. When using silicic acid liquid, specified quantity addition of the silicic acid liquid is carried out into dispersion liquid, alkali is added to coincidence and a nuclear particle front face is made to carry out the deposition of the silicic acid liquid. Furthermore, the organosilicon compound of hydrolysis nature can also be used as a silica raw material. As an organosilicon compound

of hydrolysis nature, the alkoxysilane expressed with a general formula $R_nSi(OR')(4-n)$ (inside of this formula, R, and R' is hydrocarbon groups, such as an alkyl group, an aryl group, a vinyl group, and an acrylic radical, $n=0, 1$ and 2 , or 3) can be used, and tetra-alkoxysilane, such as a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, and tetra-isopropoxysilane, is especially desirable.

[0031] As the addition approach, these alkoxysilane, pure water, and the solution that added a small amount of alkali or acid as a catalyst to the mixed solution of alcohol are added to the above-mentioned nuclear particle dispersion liquid, and the front face of this nuclear particle is made to carry out the deposition of the silicic acid polymerization object which hydrolyzed and generated alkoxysilane. At this time, alkoxysilane, alcohol, and a catalyst may be added in dispersion liquid to coincidence. Ammonia, the hydroxide of alkali metal, and amines can be used as an alkali catalyst. Moreover, as an acid catalyst, various kinds of inorganic acids and organic acids can be used. In addition, it is also possible to use together alkoxysilane and the above-mentioned silicic acid liquid, and to perform covering processing. Moreover, if needed, inorganic compounds other than the source of a silica can be used together, covering processing can also be carried out, and the alkali soluble inorganic compound used for preparation of the nuclear particle mentioned above can be used. In addition, let the addition of a silica raw material and the inorganic compound added if needed be sufficient amount to form the enveloping layer of the thickness mentioned above. The 1st silica enveloping layer needs to consider as the porosity thing which has much pores.

[0032] (c) The hollow silica particle which has a cavity inside the 1st enveloping layer as an outer shell can be prepared by removing some or all of an element that constitutes this nuclear particle from the nuclear particle covered with the 1st enveloping layer of the formation above of a cavity. In order to remove some or all of an element that constitutes a nuclear particle, by adding a mineral acid and an organic acid to these nuclear particle dispersion liquid, dissolution removal can be carried out or the approach of contacting to cation exchange resin and carrying out ion-exchange removal can be illustrated. Although the concentration of the nuclear particle in the nuclear particle dispersion liquid at this time changes also with processing temperature, it is desirable that it converts into an oxide and there is $0.1 - 50\%$ of the weight in $0.5 - 25\%$ of the weight of the range especially. At less than 0.1% of the weight, processing effectiveness is bad because of low concentration at the same time the dissolution of the silica in the 1st silica enveloping layer may occur. Moreover, if the concentration of a nuclear particle exceeds 50% of the weight, it will be hard coming to remove the amount of requests of the element which constitutes a nuclear particle by the small count. This is because the amount which it deposits in a particle immediately even if a silica monomer etc. arises, since the solubility of a silica is low, consequently a silica accompanies to other elements to being removable as it dissolved by addition of an acid, and is removed reduces elements other than a silica and a cavity does not generate them efficiently.

[0033] It is desirable 0.0001 to 0.2 and that MOX/SiO_2 of the silica system particle obtained performs removal of the above-mentioned element until it is set especially to $0.0001-0.1$. The dispersion liquid which removed the element can be washed by the well-known washing approaches, such as an ultrafiltration. In this case, if an ultrafiltration is carried out after removing the parts of the alkali-metal ion in dispersion liquid, alkaline-earth-metal ion, ammonium ion, etc. beforehand, the sol which the hollow silica particle with high distributed stability distributed will be obtained. In addition, an organic solvent distribution sol can be obtained by permuting with an organic solvent if needed. Thus, the outer shell was constituted by the porosity 1st silica layer, and the solvent and/or the gas contained the hollow silica particle distributed in the obtained distributed sol in the internal cavity. Moreover, in not removing a nuclear particle completely, the porous matter remains in a cavity. Therefore, the hollow silica particle obtained serves as a low refractive index, the hardening coat formed using this hollow silica particle serves as a low refractive index, and the hardening coat excellent in acid resistibility ability is obtained.

[0034] And an outer shell can prepare the hollow silica particle dispersion liquid which consist of two or more enveloping layers by adding the formation process of the 2nd silica enveloping layer further after the (c) process of the preparation approach of the above-mentioned hollow silica particle dispersion liquid. The thing same as an organosilicon compound shown in this process by $R_nSiX(4-n)$ (the alkoxide radical of carbon numbers $1-4$, a silanol group, a halogen or hydrogen, and n are [the inside of this formula and R] the integer of $0-3$ for unsubstituted [of carbon numbers $1-10$] or a permutation hydrocarbon group, and X) as the organosilicon compound shown at the (b) process can be used. In the above-mentioned formula, when using the organosilicon compound of $n=0$, it can use as it is, but when using the organosilicon compound of $n=1-3$, it is desirable to use the same thing as the partial hydrolysate of the organosilicon compound used at the above-mentioned process (a). By forming the 2nd silica enveloping layer, the thickness of an outer shell can be adjusted and it becomes possible to set thickness of an outer shell to $1-50nm$ finally. Moreover, since a removal process which was mentioned above is not performed after forming the 2nd silica enveloping layer, an enveloping layer has only micropore and the eburnation by reduction or disappearance of the pore of an enveloping layer becomes easy by the hydrothermal processing or heating down stream processing mentioned

later.

[0035] Moreover, when using the organosilicon compound of $n=1-3$ for formation of the 2nd silica enveloping layer, the dispersibility to an organic solvent is good and can obtain silica system particle dispersion liquid with high compatibility with resin. For this reason, although surface treatment can be carried out and it can use by a silane coupling agent etc., since it excels in the dispersibility to an organic solvent, compatibility with resin, etc., such processing is not needed specially. Moreover, since the enveloping layer containing F atom is formed when using a fluorine-containing organosilicon compound for formation of the 2nd silica enveloping layer, while the particle obtained serves as a low refractive index more, the dispersibility to an organic solvent is good and can obtain hollow silica particle dispersion liquid with high compatibility with resin. As such a fluorine-containing organosilicon compound, they are 3, 3, and 3-trifluoropropyl trimethoxysilane and methyl. - 3, 3, and 3-trifluoro propyl dimethoxysilane, heptadeca fluoro DESHIRU methyl dimethoxysilane, a heptadeca fluoro DESHIRUTORIKUROROSHI silane, heptadecafluorodecyl trimethoxysilane, trifluoropropyl trimethoxysilane, trideca fluoro octyl trimethoxysilane, etc. can be mentioned.

[0036] Thus, the hollow silica particle as that in which the outer shell passed process (a) - (c) except for the point constituted by the porosity 1st silica layer and the 2nd silica layer with the same hollow silica particle distributed in the obtained dispersion liquid is obtained.

[0037] Moreover, an outer shell can obtain the hollow silica particle dispersion liquid by which eburnation was carried out by carrying out hydrothermal processing of the hollow silica particle dispersion liquid obtained as mentioned above further. That is, an alkali water solution is added if needed to the hollow silica particle dispersion liquid in which the 2nd silica enveloping layer was formed, and it adjusts and heat-treats in the range of pH 8-13 preferably to them. The heat-treatment temperature at this time has the range of 50-350 degrees C, especially the desirable range of 100-300 degrees C. By this hydrothermal processing, the pore of an enveloping layer can be decreased or vanished and the porous matter will remain to a solvent and/or a gas, and a pan in the internal cavity of an outer shell where eburnation of the hollow silica particle was carried out. In addition, on the occasion of heat-treatment, the concentration of the hollow silica particle dispersion liquid obtained at the process (c) can be diluted beforehand, or it can condense and process. Moreover, finally the dispersion liquid which carried out hydrothermal processing may be washed like the above-mentioned process (c).

[0038] Moreover, the hollow silica particle dispersion liquid which the outer shell mentioned above becomes from two or more enveloping layers, Or the thing by which the cavity is not completely sealed by the outer shell among the hollow silica particle dispersion liquid to which eburnation of the outer shell was carried out After drying, the hollow silica particle which sealed the cavity by the outer shell can be obtained under atmospheric pressure or reduced pressure by heat-treating at 400-1200 degrees C (temperature of 1/3 of the melting point of a silica - under the melting point). If heat-treatment temperature cannot blockade pore of an enveloping layer completely at less than 400 degrees C but heat-treatment temperature exceeds 1200 degrees C on the other hand, a hollow silica particle may be unable to weld mutually or may be unable to hold the shape of a ball. Thus, since a solvent does not exist in a cavity, the obtained hollow silica particle is difficult for obtaining dispersion liquid in the usual solvent. However, since the interior consists only of a gas or a gas, and porosity matter, the refractive index of a particle is very low, the hardening coat obtained using this particle is a low refractive index, and the paint article with which this hardening coat was formed is excellent in acid resistibility ability. Furthermore, the film which carried out the laminating of this particle has the outstanding adiabatic efficiency, and this particle is useful also as a heat insulator.

[0039] Next, as silicone resin contained in a coating-material constituent, the thing containing the partial hydrolysate and/or hydrolyzate of a hydrolysis nature organosilane can be used, and this silicone resin serves as a matrix ingredient. Although what one piece thru/or four reactant substituents combined with the silicon element can be used as a hydrolysis nature organosilane, it is desirable to use what four reactant substituents combined with the silicon element especially, i.e., 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane expressed with SiX_4 (X is a hydrolysis substituent). It excels in the distributed stability of a hollow silica particle, and as compared with 3 and 2 organic-functions silicone resin, 4 organic-functions silicone resin containing the partial hydrolysate and/or hydrolyzate of 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane has a small refractive index as a matrix ingredient, it can make crosslinking density of a hardening coat higher further, and can obtain a high mechanical strength.

[0040] For example, 4 organic-functions organoalkoxysilane as shown in the following chemical formula (1) which is $\text{X}=\text{OR}$ as a 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane expressed with SiX_4 can be mentioned.

[0041] $\text{Si}_4(\text{OR})_{--}$ (1)

Although "R" in the alkoxide radical "OR" in the above-mentioned chemical formula (1) is not limited especially if it is a univalent hydrocarbon group, the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-8 is suitable for it, for example,

it can illustrate alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a PEPUCHIRU radical, and an octyl radical, etc. Among the alkyl groups contained in an alkoxide radical, about three or more things, a carbon number may be a straight chain-like thing like n-propyl group and n-butyl, and may have branching like an isopropyl group, an isobutyl radical, and t-butyl. It is desirable that R uses also in these a methyl group, i.e., the tetramethoxy silane it is [silane] $X=OCH_3$, as 4 organic-functions organoalkoxysilane. By using the silicone resin which consists of hydrolyzate of a tetramethoxy silane as a matrix ingredient, the hardening coat excellent in the mechanical strength can be obtained.

[0042] And in preparing 4 organic-functions silicone resin, it can carry out by hydrolyzing 4 organic-functions hydrolysis nature organosilanes, such as the above-mentioned 4 organic-functions organoalkoxysilane, (partial hydrolysis also being included hereafter). Although especially the weight average molecular weight of 4 organic-functions silicone resin obtained is not limited here, in order to obtain the mechanical strength of a hardening coat by 4 organic-functions silicone resin of fewer rates to a hollow silica particle, as for weight average molecular weight, it is desirable that it is in the range of 200-2000. When there is a possibility that it may be inferior to the coat organization potency force when weight average molecular weight is smaller than 200, and 2000 is exceeded conversely, there is a possibility that it may be inferior to the mechanical strength of a hardening coat.

[0043] Moreover, 4 organic-functions silicone resin usually obtained by hydrolyzing and carrying out the condensation reaction of the 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane leaves the unreacted radical X, i.e., a hydrolysis substituent, in part to intramolecular, and is macromolecule-ized. thus, in heat-treating at the elevated temperature exceeding 300 degrees C after forming a hardening coat even if the unreacted radical remains to intramolecular. Although it is decomposed and an unreacted radical does not have a bad influence on a refractive index, when heat treatment is performed at low temperature (100-300 degrees C), an unreacted radical remains in a hardening coat, without being decomposed, and has a possibility of doing the bad influence of making the refractive index as a matrix ingredient high. Therefore, it is more desirable to use the hydrolyzate which reacted as 4 organic-functions silicone resin more completely than a partial hydrolysate. Since the hydrolyzate which reacted completely has only - OH radical at the molecule end, it is hydrolyzate independent [this], namely, when a hardening coat is formed by 4 organic-functions silicone resin independent, the front face of this hardening coat becomes what was very excellent in the hydrophilic property, and a surface water drop contact angle becomes small. Specifically as 4 organic-functions silicone resin, it is desirable to use that from which the surface water drop contact angle of the hardening coat which painted this so that it might become 100nm of thickness on the front face of a quartz-glass base material, and was calcinated and obtained at 100 degrees C becomes 10 degrees or less (the minimum on parenchyma is 0 degree). That is, if such 4 organic-functions silicone resin is used as a matrix ingredient Even if it processes a hardening coat at low temperature, an unreacted radical cannot remain, but can control easily that the refractive index of a hardening coat rises, and conversely, if 4 organic-functions silicone resin to which the above-mentioned surface water drop contact angle exceeds 10 degrees is used Unless a hardening coat is processed at an elevated temperature, controlling the rise of the refractive index of a hardening coat has a possibility of becoming difficult.

[0044] moreover, in case 4 organic-functions silicone resin is prepared, in using 4 organic-functions organoalkoxysilane mentioned above Although especially the amount of the water blended in order to hydrolyze is not limited, in order to lessen an unreacted alkoxide radical more It is desirable that/[OR], the mol equivalent [H₂O], i.e., the mole ratio, of the water (H₂O) to a hydrolysis substituent (OR), is 1.0 or more, and it is good to blend water and to hydrolyze so that it may become 5.0 or less [1.0 or more] more preferably. Less than by 1.0, the amount of an unreacted alkoxide radical increases, there is a possibility of doing the bad influence of making the refractive index of a hardening coat high, when [than 5.0] more [conversely], a condensation reaction progresses extremely and there is a possibility of causing gelation of a coating-material constituent.

[0045] Furthermore, when hydrolyzing 4 organic-functions silicone resin, as for the concentration, it is desirable that it is the range of 5-% of the weight or more 20 or less % of the weight solid content in SiO₂ conversion to the total quantity of 4 organic-functions silicone resin and water. Even if 4 organic-functions silicone resin blends the water of the desirable amount mentioned above at less than 5 % of the weight, when the amount of an unreacted alkoxide radical increases, there is a possibility of doing the bad influence of making the refractive index of a hardening coat high and it becomes deep from 20 % of the weight conversely, even if it blends the water of the desirable amount mentioned above, there is a possibility of causing gelation of a coating-material constituent.

[0046] Moreover, although it is not limited especially as a catalyst used if needed in case 4 organic-functions hydrolysis nature organosilanes, such as 4 organic-functions organoalkoxysilane, are hydrolyzed, a point to the acid catalyst which shortens the time amount which a production process takes is desirable. Especially as such an acid catalyst, although not limited, acid sol-like fillers, such as inorganic acids, such as organic acids, such as an acetic acid,

a chloroacetic acid, a citric acid, a benzoic acid, a dimethyl malonic acid, formic acid, a propionic acid, a glutaric acid, a glycolic acid, a maleic acid, a malonic acid, toluenesulfonic acid, and oxalic acid, a hydrochloric acid and a nitric acid, and a halogenation silane, and acid colloidal silica, an oxidization titania sol, etc. can be mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used, for example. When hydrolysis of an alkoxide may be performed by warming if needed and promotes a hydrolysis reaction over 2 - 100 hours under 40-100-degree C conditions especially, it can lessen an unreacted alkoxide radical infinite and is desirable. When it separates from an above-mentioned temperature requirement and the above-mentioned time amount range and hydrolyzes, there is a possibility that an unreacted alkoxide radical may remain. In addition, it cannot be overemphasized instead of the above-mentioned acid catalyst that alkaline catalysts, such as a water solution of the hydroxide of alkali metal, such as a sodium hydroxide and a calcium hydroxide, or alkaline earth metal, aqueous ammonia, and a water solution of amines, may be used.

[0047] Moreover, in the coating-material constituent which contains an above-mentioned hollow silica particle and silicone resin as an indispensable component, it is desirable to add an organic zirconium further. Thus, it is because the condensation reaction at the time of a hardening coat being formed is promoted, the crosslinking density in a hardening coat can be raised or the water resisting property and alkali resistance of a hardening coat can be raised, if the coating-material constituent containing an organic zirconium is painted to a base material.

[0048] Especially as the above-mentioned organic zirconium, although not limited, it is general-formula ZrO_nR_2m (OR1) p (for m and p , the integer of 0-4 and n are 0 or 1, and $2n+m+p=4$) Expressed, and the functional group (R1) of the alkoxide radical in this chemical formula (OR1) can use the same thing as a chemical formula (1), for example. Moreover, as R2, what is $C_5H_7O_2$, for example (acetylacetonate complex), and the thing (ethyl acetoacetate complex) which is $C_6H_9O_3$ can be mentioned. Moreover, as OR1 and R2, two or more sorts of things may exist in one molecule. Especially as an organic zirconium, if either is used at least among $Zr(OC_4H_9)_4$, $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$, and $Zr(OC_4H_9)_2(C_5H_7O_2)(C_6H_9O_3)$, the mechanical strength of a hardening coat can be raised further. For example, although the mechanical strength of this hardening coat may be insufficient if the rate of silicone resin forms a hardening coat using few coating-material constituents to a hollow silica particle, even if it is the above coating-material constituents, the mechanical strength of a hardening coat can be raised by adding the organic zirconium mentioned above. Moreover, after painting this coating-material constituent to a base material, even if it heat-treats this at 100 degrees C which is low temperature comparatively, the reinforcement which corresponds when it heat-treats at the elevated temperature exceeding 300 degrees C can be obtained.

[0049] Moreover, as for the addition of an organic zirconium, it is desirable that it is 0.1 - 10 % of the weight to the solid content whole quantity in a coating-material constituent in ZrO_2 conversion. At less than 0.1 % of the weight, there is a possibility that a coating-material constituent will gel if there is a possibility that the effectiveness according [an addition] to an organic zirconium may not be seen and it exceeds 10 % of the weight conversely, or condensation etc. may take place.

[0050] Moreover, in a coating-material constituent, the interior of an outer shell other than a hollow silica particle can also add the silica particle (only henceforth a "silica particle") which is not a cavity. That is because the mechanical strength of the hardening coat formed with this coating-material constituent can be raised and surface smooth nature and crack-proof nature can also be improved further.

[0051] Especially as a gestalt of the above-mentioned silica particle, it may not be limited and fine-particles-like a gestalt or a sol-like gestalt is sufficient. Although it is not especially limited when using a silica particle as a sol-like gestalt, i.e., colloidal silica, it can use organic solvent dispersibility colloidal of the hydrophilic property of water-dispersion colloidal silica or alcohol, for example. Generally, such colloidal silica contains the silica as solid content 20 to 50% of the weight, and can determine silica loadings from this value.

[0052] Here, when using water-dispersion colloidal silica, the water which exists ***** [except solid content] in this colloidal silica is applicable to hydrolysis of a hydrolysis nature organosilane. Therefore, it is necessary to add the water of water-dispersion colloidal silica to the amount of the water in the case of this hydrolysis. Water-dispersion colloidal silica is made from water glass, and it can usually use a commercial item, receiving it easily.

[0053] Moreover, organic solvent dispersibility colloidal silica can be easily prepared by permuting the water of the above-mentioned water-dispersion colloidal silica by the organic solvent. Such organic solvent dispersibility colloidal silica as well as water-dispersion colloidal silica can use a commercial item, receiving it easily. In organic solvent dispersibility colloidal silica, the class of organic solvent which colloidal silica is distributing Although not limited especially, for example A methanol, ethanol, Low-grade fatty alcohol, such as isopropanol (IPA), n-butanol, and isobutanol Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol, ethylene glycol monobutyl ether, and acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether, Hydrophilic organic solvents, such as diethylene-glycol derivatives, such as a diethylene glycol and the diethylene-glycol monobutyl ether, and diacetone alcohol, can be mentioned, and one sort

chosen from the group which consists of these, or two sorts or more can be used. Furthermore it can use together with these hydrophilic organic solvents, and one sort or two sorts or more of things, such as toluene, a xylene, a hexane, a heptane, ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and methylethyl ketoxime, can be used.

[0054] Moreover, although the above-mentioned silica particle, i.e., the interior of an outer shell, is not a cavity, as for an addition, it is desirable that it is 0.1 - 30 % of the weight to the solid content whole quantity in a coating-material constituent. At less than 0.1 % of the weight, when there is a possibility that the effectiveness by addition of this silica particle may not be seen and it exceeds 30 % of the weight conversely, there is a possibility of doing the bad influence which makes the refractive index of a hardening coat high.

[0055] Moreover, since the coating-material constituent concerning this invention will form the hardening coat which has a low refractive index, this hardening coat may wear a color. In that case, if the coloring matter compound is made to contain in a coating-material constituent beforehand, the color of a hardening coat can be adjusted. As a coloring matter compound, there is especially no inorganic and organic limitation, and it should just carry out optimum dose addition of what is marketed so that it may become the color tone for which it asks in the range which does not have big effect on the refractive index of a hardening coat. Furthermore to a coating-material constituent, leveling material and a viscosity controlling agent can also be added if needed.

[0056] And the coating-material constituent concerning this invention can be obtained by adding a hollow silica particle to this and adding other components if needed further, using the silicone resin mentioned above as a matrix ingredient. Although especially the weight rate of a hollow silica particle and other components is not limited, it is desirable that it is the range of component (solid content) = 95 / 5 - 50/50 of hollow silica particle/and others, and they are [in / at this time / a coating-material constituent] 95 / 5 - 75/25 more preferably. There is a possibility that it may become difficult to obtain the mechanical strength of a hardening coat if there are more hollow silica particles than 95, and when conversely fewer than 50, there is a possibility that the effectiveness of making a low refractive index discovering may become small.

[0057] In addition, in diluting with an organic solvent or water if needed, and preparing a coating-material constituent, the coating-material constituent obtained as mentioned above may dilute each component with an organic solvent or water if needed beforehand. Especially as an organic solvent at the time of diluting, although not limited For example, a methanol, ethanol, isopropanol (IPA), Low-grade fatty alcohol, such as n-butanol and isobutanol, ethylene glycol, Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol monobutyl ether and acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether, Diethylene-glycol derivatives, such as a diethylene glycol and the diethylene-glycol monobutyl ether, diacetone alcohol, etc. can be mentioned, and one sort chosen from the group which consists of these, or two sorts or more can be used. Furthermore it can use together with these hydrophilic organic solvents, and one sort or two sorts or more of things, such as toluene, a xylene, a hexane, heptane ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and methylethyl ketoxime, can be used.

[0058] And while applying to the front face of the plastic film base material 1 the coating-material constituent prepared as mentioned above and forming a coat, by carrying out desiccation hardening of this coat, the hardening coat layer 2 which has a low refractive index can be formed in a front face, and an acid-resisting film A like drawing 1 (a) with which the acid-resisting layer 3 was formed of this hardening coat layer 2 of a low refractive index can be obtained. According to this approach, rather than a gaseous-phase method or a liquid phase process, the hardening coat layer 2 of a large area can be obtained easily, and a process speed can also be raised. In addition, in case a coating-material constituent is applied to the front face of the plastic film base material 1, it is desirable to front-wash the front face of the plastic film base material 1 so that the hardening coat layer 2 may be formed in homogeneity, or so that the adhesion of the hardening coat layer 2 and a plastic film base material may improve. As the approach of pre-washing, alkali cleaning, plasma washing, UV washing, corona discharge, etc. can be mentioned.

[0059] Moreover, in painting a coating-material constituent on the front face of the plastic film base material 1, although especially the approach is not limited, it can choose the various usual methods of application, such as brush coating, a spray coat, immersion (dipping, DIP coat), a roll coat, a flow coat, a curtain coat, a knife coat, a spin coat, a table coat, a sheet coat, a sheet coat, a die coat, and a bar coat, for example.

[0060] Moreover, after drying the hardening coat layer 2 formed in the front face of the plastic film base material 1, heat-treating to this is desirable. By this heat treatment, the mechanical strength of the hardening coat layer 2 can be raised further. Although especially the temperature in the case of heat treatment is not limited, its 100-150-degree C thing comparatively processed at low temperature for 1 to 30 minutes is desirable. Thus, since a mechanical strength equivalent to the time of heat-treating at an elevated temperature can be obtained even if it heat-treats at low temperature, it becomes possible to reduce film production cost, and it is lost like [in heat treatment by the elevated

temperature] that the class of plastic film base material 1 is restricted.

[0061] Although the thickness of the hardening coat layer 2 formed in the front face of the plastic film base material 1 differs according to the acid-resisting capacity demanded, its range of 0.05-0.2 micrometers is desirable. When thickness separates from this range, there is a possibility that it may become impossible to acquire sufficient acid-resisting property.

[0062] In the acid-resisting film A concerning this invention obtained as mentioned above The hardening coat layer 2 uses as a matrix ingredient the silicone resin which consists of the partial hydrolysate and/or hydrolyzate of a hydrolysis nature organosilane. Fill up with the hollow silica particle whose mean particle diameter is 5nm - 2 micrometers, and have 1.35 or less low refractive index, and since the plastic film base material 1 is generally 1.5 or more, a refractive index High acid resistibility ability can be demonstrated by the acid-resisting layer 3 formed from the hardening coat layer 2 of a monolayer.

[0063] It may be necessary for the acid-resisting film A to form layers other than acid-resisting layer 3 by the part used. For example, when stretching and using the acid-resisting film A for the outermost layer of image display displays, such as a liquid crystal display, it is desirable to form the rebound ace court layer 4 with a degree of hardness higher than the plastic film base material 1 in the front face of the plastic film base material 1 so that a blemish may not be attached to the acid-resisting film A by care and cleaning of daily cleaning etc.

[0064] The rebound ace court layer 4 will be formed in the front face of the plastic film base material 1, and the acid-resisting layer 3 will be formed on this rebound ace court layer 4 like drawing 1 (b). Although it is not limited especially if a degree of hardness is a high ingredient with high transparency as a rebound ace court layer 4, it can form by UV hardening, EB hardening, acrylic resin hardening type [, such as heat curing,], urethane system resin, silicone system resin, etc. In order to control that multiplex interference occurs between the plastic film base materials 1, as for the rebound ace court layer 4, it is desirable that a refractive index selects and forms the ingredient near [as possible] the refractive index of the plastic film base material 1. setting it as about 1-20 micrometers, although formation of the rebound ace court layer 4 cannot be performed by making the front face of the plastic film base material 1 apply and harden the above-mentioned resin ingredient and especially the thickness of the rebound ace court layer 4 is not restricted -- it is general.

[0065] Moreover, a stain-proofing barrier 5 can also be formed in the front face of the acid-resisting film A. A stain-proofing barrier 5 is formed in the front-face side of the acid-resisting layer 3, and can be formed with the ingredient which has hydrofuge and oil repellency. Especially as an ingredient which forms this stain-proofing barrier 5, although not limited, a fluoro silane compound can be mentioned. This fluoro silane compound is a fluorine compound with an alkoxy SHIRANO radical, for example, can use $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{C}_3\text{F}_7$ ($\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$)₂₄(OCF_2)₂ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ etc. As for the thickness of a stain-proofing barrier 5, it is desirable to set it as 0.03 micrometers or less so that it may not have a bad influence on the acid resistibility ability by the acid-resisting layer 3.

[0066] Moreover, by making a photocatalyst particle contain in the hardening coat layer 2 of the coating-material constituent which forms the acid-resisting layer 3, even if a fingerprint etc. adheres to the front face of the acid-resisting layer 3, by the light which emits light from a display, or surrounding light, decomposition removal can be carried out by the photocatalyst effectiveness, and antifouling property can be given to the front face of the acid-resisting layer 3. Thus, when making a photocatalyst contain and giving antifouling property to the acid-resisting layer 3, especially the above-mentioned stain-proofing barrier 5 is less necessary. Moreover, since hydrophilization of the front face of the acid-resisting layer 3 will be carried out and an antistatic function will also be demonstrated according to a photocatalyst operation, especially the antistatic layer mentioned later is not needed, either.

[0067] As a photocatalyst particle, titanium oxide, a zinc oxide, etc. can be used and it is desirable that it is a light response mold photocatalyst. The nitrogen-purge titanium oxide which permuted a part of Ti-O association of a titanium oxide particle by Ti-N as a light response mold photocatalyst, the titanium oxide which has an oxygen defect in a grid, the titanium oxide which doped the chromium metal can be mentioned. Since a photocatalyst has a possibility of having a bad influence on acid resistibility ability when it is generally a high refraction ingredient and there are too many contents, it is good to add a photocatalyst to a coating-material constituent so that it may become 1 - 20% of the weight to the solid content of the hardening coat layer 2, and to form the hardening coat layer 2. In addition, a photocatalyst particle as well as a hollow silica particle can make an apparent refractive index small by hollow-izing the interior.

[0068] Moreover, when electromagnetic wave shielding and antistatic nature are required, the layer which contains a conductive metal particle between the plastic film base material 1 and the acid-resisting layer 3, or the layer which has an conductive-metallic-oxide particle can be formed in the acid-resisting film A. It is not restricted especially as a conductive metal particle or an conductive-metallic-oxide particle, and the thing of well-known arbitration can be used

from the former.

[0069] Furthermore, a binder can be applied to the front face of the side which formed the acid-resisting layer 3 of the plastic film base material 1, and the opposite side, i.e., the rear face of the plastic film base material 1, and the binder layer 6 can be formed in the acid-resisting film A. Although a well-known thing can be used from the former as a binder, what mixed a rosin derivative, cumarone resin, terpene resin, etc. as a tackifier can be used for the giant-molecule bases, such as vinyl acetate and a vinyl chloride copolymer, polyvinyl ether, a polyvinyl butyral, and polyacrylate, for example. To the tooth-back side of the binder layer 6, the exfoliation film 10 is stretched like drawing 1 (c), and it is used where this exfoliation film 10 is removed. Thus, it can be used by forming an adhesive layer 6 in the tooth-back side of the acid-resisting film A, being able to stick the acid-resisting film A on the part of the arbitration of a display. Of course, it is also possible to use it for the acid-resisting film A without forming an adhesive layer 6, for example, a transparent electrode can be formed in the tooth back of the acid-resisting film A when using the acid-resisting film A for a touch panel.

[0070] The acid-resisting film A of this invention produced as mentioned above is used sticking on the outermost surface of the image display displays 7, such as the Braun tube (CRT), a fluorescent indicator tube (FIP), a plasma display (PDP), a liquid crystal display (LCD), and an organic electroluminescence display. In this case, as shown in drawing 2 (a), it can be used directly, being able to stick the acid-resisting film A on the front face of the screen 8 of the image display display 7. Moreover, as shown in drawing 2 (b), when the front plate 9 for protection is arranged at the front-face side of the image display display 7, it can be used, being able to stick the acid-resisting film A on the front plate 9. When using it, sticking the acid-resisting film A on the front plate 9, make it stick on the front face of one side of the front plate 9, it is made to stick on both sides, or any are sufficient.

[0071]

[Example] Next, an example explains this invention concretely. In addition, unless it refuses especially, all the "sections" expresses "% of the weight" altogether except for the total light transmission, the reflection factor, and the rate of a haze which mention the "weight section" later"%." Moreover, by GPC (gel permeation chromatography), using HLC8020 of TOSOH CORP. as a measurement model, with standard polystyrene, molecular weight creates a calibration curve and measures it as the reduced property.

[0072] (Example 1 of preparation of a coating-material constituent) The methanol 420.5 section was added to the tetramethoxy silane 121.6 section and the methyl trimetoxysilane 24.3 section, the water 16.8 section and the hydrochloric-acid 16.8 0.01-N section ("H2O" / "OR" =0.5) were mixed further, DISUPA could be used and this was mixed. This mixed liquor was agitated in 25-degree-C thermostat for 2 hours, and silicone resin (A) was obtained by adjusting weight average molecular weight to 800.

[0073] Here, after applying this silicone resin (A) to one side of the quartz glass (thickness of 0.7mm) which carried out alkali cleaning by the spin coater and forming the coat whose thickness is about 100nm, the hardening coat was obtained by calcinating at 100 degrees C. And it was 30 degrees as a result of measuring the water contact angle of this hardening coat by "CA-W150" by the consonance surface chemistry company.

[0074] Next, it is a hollow silica IPA (isopropanol) distribution sol (20% of solid content) as a hollow silica particle component to this silicone resin (A) solution. The product made from industry is used. the first [an average of] particle diameter of about 60nm, and the outer shell thickness 15 [about] -- nm:catalyst -- formation -- The coating-material constituent (A) was prepared by a hollow silica particle / silicone resin (condensation-compound conversion) adding [a weight ratio] on solid content criteria, so that it may become 80/20, and diluting with a methanol so that total solids may become 3% further.

[0075] (Example 2 of preparation of a coating-material constituent) The methanol 412 section was added to the tetramethoxy silane 152 section, the water 18 section and the hydrochloric-acid 18 0.01-N section ("H2O" / "OR" =0.5) were mixed further, DISUPA could be used and this was mixed. This mixed liquor was agitated in 25-degree-C thermostat for 2 hours, and silicone resin (B) was obtained by adjusting weight average molecular weight to 850. It was 8 degrees as a result of measuring the water contact angle of a hardening coat like the example 1 of preparation about this silicone resin (B).

[0076] Next, it is a hollow silica IPA (isopropanol) distribution sol (20% of solid content) as a hollow silica particle component to this silicone resin (B) solution. The product made from industry is used. the first [an average of] particle diameter of about 60nm, and the outer shell thickness 15 [about] -- nm:catalyst -- formation -- The coating-material constituent (B) was prepared by a hollow silica particle / silicone resin (condensation-compound conversion) adding [a weight ratio] on solid content criteria, so that it may become 80/20, and diluting with a methanol so that total solids may become 3% further.

[0077] (Example 3 of preparation of a coating-material constituent) The methanol 356 section was added to the tetra-

ethoxy silane 208 section, the water 18 section and the hydrochloric-acid 18 0.01-N section ("H2O" / "OR" =0.5) were mixed further, DISUPA could be used and this was mixed. This mixed liquor was agitated in 25-degree-C thermostat for 2 hours, and silicone resin (C) was obtained by adjusting weight average molecular weight to 850. It was 9 degrees as a result of measuring the water contact angle of a hardening coat like the example 1 of preparation about this silicone resin (C).

[0078] Next, it is a hollow silica IPA (isopropanol) distribution sol (20% of solid content) as a hollow silica particle component to this silicone resin (C) solution. The product made from industry is used. the first [an average of] particle diameter of about 60nm, and the outer shell thickness 15 [about] -- nm:catalyst -- formation -- The coating-material constituent (C) was prepared by a hollow silica particle / silicone resin (condensation-compound conversion) adding [a weight ratio] on solid content criteria, so that it may become 80/20, and diluting with a methanol so that total solids may become 3% further.

[0079] (Example 4 of preparation of a coating-material constituent) The methanol 306 section was added to the tetramethoxy silane 152 section, the water 126 section and the hydrochloric-acid 18 0.01-N section ("H2O" / "OR" =2.0) were mixed further, DISUPA could be used and this was mixed. This mixed liquor was agitated in 25-degree-C thermostat for 2 hours, and silicone resin (D) was obtained by adjusting weight average molecular weight to 3500. It was 4 degrees as a result of measuring the water contact angle of a hardening coat like the example 1 of preparation about this silicone resin (D).

[0080] Next, it is a hollow silica IPA (isopropanol) distribution sol (20% of solid content) as a hollow silica particle component to this silicone resin (D) solution. The product made from industry is used. the first [an average of] particle diameter of about 60nm, and the outer shell thickness 15 [about] -- nm:catalyst -- formation -- The coating-material constituent (D) was prepared by a hollow silica particle / silicone resin (condensation-compound conversion) adding [a weight ratio] on solid content criteria, so that it may become 80/20, and diluting with a methanol so that total solids may become 3% further.

[0081] (Example 5 of preparation of a coating-material constituent) In the above-mentioned example 4 of preparation, the coating-material constituent (E) was obtained by adding this 1% to total solids to a coating-material constituent (D), using Zr (OC4H9)3 (C5H7O2) as an organic zirconium component.

[0082] (Example 6 of preparation of a coating-material constituent) In the above-mentioned example 4 of preparation, the coating-material constituent (F) was obtained by adding the light response photocatalyst titanium oxide particle (mean particle diameter of 20nm) which has Ti-N association 3% to total solids to a coating-material constituent (D).

[0083] (Example 1 of comparison preparation of a coating-material constituent) In the example 2 of preparation, the outside which used the silica methanol sol ("MA-ST" by Nissan Chemical Industries, Ltd.: mean particle diameter of 10-20nm) instead of the hollow silica particle as a silica particle by which the cavity is not formed in the interior of an outer shell prepared the coating-material constituent (G) like the example 2 of preparation.

[0084] (Example 2 of comparison preparation of a coating-material constituent) To commercial acrylic resin ("HITAROIDO 1007" by Hitachi Chemical Co., Ltd.) It is a hollow silica IPA (isopropanol) distribution sol (20% of solid content) as a hollow silica particle component. The product made from industry is used. the first [an average of] particle diameter of about 60nm, and the outer shell thickness 15 [about] -- nm:catalyst -- formation -- The coating-material constituent (H) was prepared by a hollow silica particle / acrylic resin (condensation-compound conversion) adding [a weight ratio] on solid content criteria, so that it may become 80/20, and diluting with a methanol so that total solids may become 3% further.

[0085] (Examples 1-6, examples 1-2 of a comparison) After applying a silicone system UV hardening coating material (GE and "UVHC8556" by Toshiba Silicone) by the bar coating machine on a PET film with a thickness of 175 micrometers, it heat-treated for 3 minutes at 120 degrees C, and the rebound ace court layer of 3 micrometers of thickness was formed by carrying out UV irradiation further. Thus, it checked that performed the mechanical-strength trial using the below-mentioned steel wool in the formed rebound ace court layer, and a blemish was not attached to it.

[0086] next -- this -- a rebound ace court -- a layer -- a front face -- corona discharge treatment -- having carried out -- after -- the above -- adjustment -- an example -- one - six -- and -- a comparison -- preparation -- an example -- one - two -- having obtained -- a coating material -- a constituent -- (-- A --) - (-- H --) -- a bird -- a coat -- a layer -- a top -- applying -- 120 -- degree C -- 30 -- a minute -- between -- heat-treating -- thickness -- 100 -- nm -- hardening -- a coat - a layer -- forming -- things -- an acid-resisting PET film -- having obtained .

[0087] Thus, about the obtained acid-resisting film, total light transmission, a reflection factor, the rate of a haze, *****, a mechanical strength, and fingerprint resolvability were measured with the following test method, and the engine performance was evaluated.

[0088] (Total light transmission) Total light transmission with a wavelength of 550nm was measured with the

spectrophotometer ("U-3400" by Hitachi).

[0089] (Reflection factor) After applying the charge of black lusterless lacquering with the sandpaper in rough ** and this field and drying the rear face (inferior surface of tongue) of the acid-resisting film in which the hardening coat was formed, the reflection factor with a wavelength of 550nm was measured with the spectrophotometer ("U-3400" by Hitachi).

[0090] (Rate of a haze) It measured by the hazemeter ("NDH2000" by Nippon Denshoku Industries).

[0091] (Refractive index) After observing the fracture surface of an acid-resisting film with the scanning electron microscope and measuring the thickness of a hardening coat, the refractive index was drawn by the ellipsomter (product made from ULVAC "EMS-1").

[0092] (Mechanical strength) The front face of a hardening coat was made to carry out 10 round-trip (rate 1 cm/sec) sliding of steel wool #0000 by 100g load, and the mechanical strength was judged on it on the crack generating level generated on a hardening coat. and D:crack which C:crack which B:crack which A:crack does not generate generates slightly generates -- a large number -- generating (milkiness or exfoliation) -- it evaluated.

[0093] (Fingerprint resolvability) 0.2 cc of oleic acid which is a fingerprint component was dropped at the front face of a hardening coat, resolvability was judged by whether it is low compared with Mitsuteru putting and contact angle's over water of 48 hours after exposure before on conditions with a distance of 30cm about the 18W white fluorescent lamp, and it was estimated as A:measurement impossible, B:10 degrees or less, C:10-20 degrees, and D:20 degrees or more.

[0094] Each above-mentioned test result is shown in Table 1. In addition, the total light transmission of a PET film with the rebound ace court layer before forming a hardening coat was [the rate of a haze of the luminous reflectance] 0.5 5.5% 90%.

[0095]

[Table 1]

	コーティング材組成物	全光線透過率(%)	反射率(%)	ヘイズ率(%)	屈折率	機械的強度	指紋分解性
実施例 1	(A)	94.1	1.0	0.6	1.31	B	D
実施例 2	(B)	94.5	0.8	0.7	1.29	A	D
実施例 3	(C)	94.5	0.8	0.7	1.29	B	D
実施例 4	(D)	94.8	0.5	0.6	1.26	B	D
実施例 5	(E)	94.4	0.9	0.6	1.30	A	D
実施例 6	(F)	94.1	0.9	0.8	1.31	A	B
比較例 1	(G)	91.4	2.4	0.6	1.47	A	D
比較例 2	(H)	94.0	1.5	0.6	1.34	D	D

[0096] As it saw in Table 1, the acid-resisting film of each example was what is excellent in acid resistibility ability as compared with the example 1 of a comparison, and is excellent in a mechanical strength and acid resistibility ability as compared with the example 2 of a comparison.

[0097] Moreover, as compared with the example 1 for which the example 2 using only the tetramethoxy silane as a matrix ingredient doubled and used 3 organic-functions silicone resin, it is checked that the hardening coat layer excellent in the mechanical strength is obtained.

[0098] Moreover, as compared with the example 3 for which the example 2 using only the tetramethoxy silane as a matrix ingredient used only the tetra-ethoxy silane, it is checked that the hardening coat layer excellent in the mechanical strength is obtained.

[0099] Moreover, it is checked that the hardening coat layer which the example 2 which prepared average molecular weight within the limits of 200-2000, using only a tetramethoxy silane as a matrix ingredient excelled [average molecular weight] in the mechanical strength as compared with the example 4 of 3500 is obtained.

[0100] Moreover, the thing of the example 5 which added organic [Zr] was a thing excellent in the mechanical strength of a hardening coat as compared with the example 4 which has not been added.

[0101]

[Effect of the Invention] The acid-resisting film applied to claim 1 of this invention as mentioned above The silicone resin which becomes the front face of a plastic film base material from the partial hydrolysate and/or hydrolyzate of a hydrolysis nature organosilane, Since it has the hardening coat layer of the coating-material constituent which uses as an indispensable component the hollow silica particle by which mean particle diameter is 5nm - 2 micrometers, and the cavity was formed in the interior of an outer shell This silicone resin, a hollow silica particle, or the becoming

hardening coat layer can obtain the acid-resisting film which has a low refractive index and has high acid resistibility ability in the acid-resisting layer formed from the hardening coat layer of a monolayer.

[0102] Moreover, in claim 1, since invention of claim 2 is equipped with the rebound ace court layer with a degree of hardness higher than a plastic film base material between the front face of a plastic film base material, and the hardening coat layer of the above-mentioned coating-material constituent, it can prevent attaching a blemish to an acid-resisting film in a rebound ace court layer.

[0103] Moreover, in claim 1 or 2, since invention of claim 3 is equipped with the stain-proofing barrier which has hydrofuge and oil repellency on the front face of the hardening coat layer of the above-mentioned coating-material constituent, it can prevent staining an acid-resisting film with dirt with a fingerprint etc. by the stain-proofing barrier.

[0104] Moreover, in claim 1 thru/or either of 3, since invention of claim 4 equips with the binder layer the field in which the hardening coat layer of the above-mentioned coating-material constituent of a plastic film base material was prepared, and the front face of the opposite side, it can stick and use an acid-resisting film for them in an adhesion material layer to the part of the arbitration of an image display display.

[0105] Moreover, in claim 1 thru/or either of 4, since the bed depth of the hardening coat layer of the above-mentioned coating-material constituent is 0.05-0.2 micrometers, invention of claim 5 can obtain highly the light reflex prevention engine performance by the hardening coat layer.

[0106] Moreover, in claim 1 thru/or either of 5, since invention of claim 6 is 4 organic-functions silicone resin which the silicone resin of the above-mentioned coating-material constituent turns into from the partial hydrolysate and/or hydrolyzate of 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane which are expressed with SiX_4 (X is a hydrolysis substituent), it can form a hardening coat layer with a high mechanical strength.

[0107] Moreover, in claim 6, since 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane expressed with SiX_4 is a tetramethoxy silane of $\text{X}=\text{OCH}_3$, invention of claim 7 can form a hardening coat layer with a high mechanical strength.

[0108] Invention of claim 8 is set to claim 1 thru/or either of 7. Moreover, as silicone resin of the above-mentioned coating-material constituent Since that from which the surface water drop contact angle of the hardening coat which painted this so that it might become 100nm of thickness on the front face of a quartz-glass base material, and was calcinated and obtained at 100 degrees C becomes 10 degrees or less was used Even if it processes a hardening coat at low temperature, an unreacted hydrolysis substituent cannot remain, but a hardening coat layer with a low refractive index can be obtained.

[0109] Moreover, in claim 1 thru/or either of 8, invention of claim 9 can fully secure the mechanical strength of a hardening coat layer, even if it makes the rate of a hollow silica particle increase and the rate of silicone resin decreases, in order to reduce the refractive index of a hardening coat layer since that the range of whose weight average molecular weight is 200-2000 was used as silicone resin of the above-mentioned coating-material constituent.

[0110] Invention of claim 10 is set to claim 1 thru/or either of 9. Moreover, as silicone resin of the above-mentioned coating-material constituent Under the water existence from which mole-ratio $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]$ becomes 1.0 or more, 4 organic-functions organoalkoxysilane expressed with SiX_4 ($\text{X}=\text{OR}$ and R univalent hydrocarbon group) And since the partial hydrolysate and/or hydrolyzate which were obtained by carrying out a hydrolysis reaction under an acid or alkali catalyst existence were used, the unreacted hydrolysis substituent in silicone resin can be decreased, and the hardening coat layer of a low refractive index can be formed.

[0111] The display unit concerning claim 11 of this invention can stick the acid-resisting film of a publication on above-mentioned claim 1 thru/or either of 10, can prevent reflection of a surrounding light on the front face of the screen of an image display display with an acid-resisting film, and can perform clear image display on it.

[0112] moreover, the display unit concerning claim 12 of this invention is the thing of the front plate arranged at the front-face side of an image display display which can stick the acid-resisting film of a publication on above-mentioned claim 1 thru/or either of 10, is **, can prevent reflection of a surrounding light on the front face of one side with an acid-resisting film, and can perform clear image display on it at least.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] The acid-resisting film concerning this invention is shown, and (a), (b), and (c) are the schematic diagrams showing an example of the gestalt of operation, respectively.

[Drawing 2] The display unit concerning this invention is shown and (a) and (b) are the schematic diagrams showing an example of the gestalt of operation, respectively.

[Description of Notations]

- 1 Plastic Film Base Material
- 2 Hardening Coat
- 3 Acid-Resisting Layer
- 4 Rebound Ace Court Layer
- 5 Stain-proofing Barrier
- 6 Binder Layer
- 7 Image Display Display
- 8 Screen
- 9 Front Plate

[Translation done.]

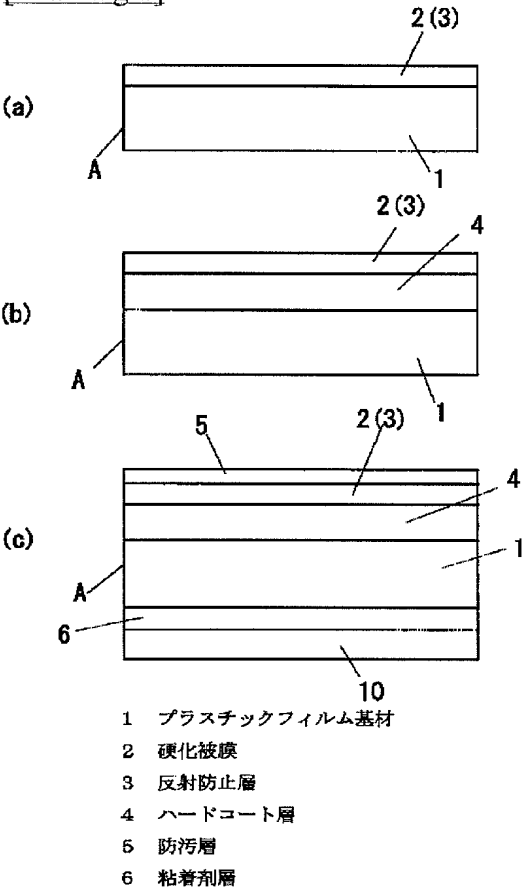
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

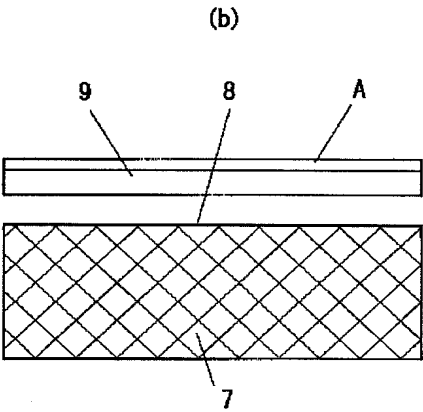
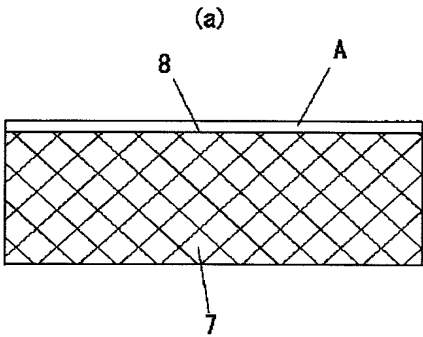
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]